

# CVD APPARATUS FOR LIQUID RAW MATERIAL AND CVD PROCESS USING LIQUID RAW MATERIAL AND THE LIQUID RAW MATERIAL

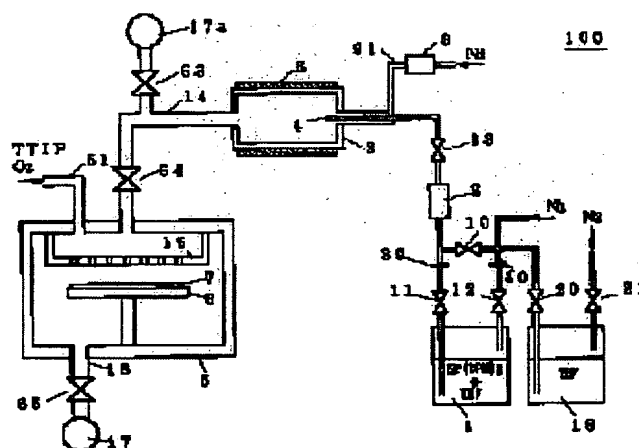
**Patent number:** JP7268634  
**Publication date:** 1995-10-17  
**Inventor:** KAWAHARA TAKAAKI; MAKITA TETSUO; MATSUNO SHIGERU; TSUTAHARA KOUICHIROU; DOI NOBUAKI; YUKI AKIMASA; SANKOU MIKIO; MIKAMI NOBORU; MATSUI YASUTSUGU; SATO KAZUNAO; ONO KOICHI; NISHIOKA KYUSAKU  
**Applicant:** MITSUBISHI ELECTRIC CORP  
**Classification:**  
**- international:** C23C16/40; C23C16/44; C23C16/448; H01L21/205; C23C16/40; C23C16/44; C23C16/448; H01L21/02; (IPC1-7): C23C16/44; C23C16/40; H01L21/205  
**- european:**  
**Application number:** JP19940057359 19940328  
**Priority number(s):** JP19940057359 19940328

Report a data error here

## Abstract of JP7268634

**PURPOSE:** To obtain a CVD apparatus for a liquid raw material which prevents the trouble by particle precipitation occurring in solidification of raw material components in the transportation process, evaporation process and film forming process of the liquid raw material, a CVD process which uses the liquid raw material and is capable of forming good-quality thin films free from deviation in compsn. on a substrate and the liquid raw material.

**CONSTITUTION:** A piping extending from one end of valves 20 and 21 is connected to a refrigerant vessel 18 which is hermetically stored and in which a solvent (THF) is stored. The piping extending from the other end of the valve 20 is connected commonly to the piping extending from the other end of the valve 12. As a result, the cause for particles and a change (increase) in the soln. concn. by remelting of Sr(DPM)2 remaining in the pipings when the liquid raw material is freshly made to flow after the exchange of a liquid raw material container 1 are prevented and the stable supply of the raw material is executed.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

English Translation-in-part of  
Japanese Unexamined Patent Publication No. <sup>7</sup>-268634/1995-

[Abstract]

[Purpose] To obtain a CVD apparatus for a liquid source material which prevents the trouble by particle precipitation occurring in solidification of source material components in the transportation process, evaporation process and film forming process of the liquid source material, a CVD process which uses the liquid source material and is capable of forming good-quality thin films free from deviation in composition on a substrate and the liquid source material.

[Constitution] A pipe extending from one end of valves 20 and 21 is connected to a refrigerant vessel 18 which is hermetically stored and in which a solvent (THF) is stored. The pipe extending from the other end of the valve 20 is connected commonly to the pipe extending from the other end of the valve 12. As a result, the cause for particles and a change (increase) in the solution concentration by remelting of Sr (DPM)<sub>2</sub> remaining in the pipes when the liquid source material is freshly made to flow after the exchange of a liquid source material container 1 are prevented and the stable supply of the source material is performed.

[0134] <A4. Example 4>

<Constitution of the apparatus in Example 4>

Fig. 5 is a schematic view showing a CVD 400 apparatus for liquid source materials according to Example 4. In Fig. 5, a tube and nozzle which extend from a liquid supply means 2 and are connected

to a spray nozzle of a vaporizer 3 via a bulb 13 are constituted by a Teflon tubule 27 integrally formed from PTFE (Poly Tetra Fluoro Ethylene: hereinafter referred to as Teflon) which is a polymeric material. Other constitution is similar to that of a conventional CVD apparatus for liquid source materials as shown in Fig. 27 and redundant information is omitted.

[0135] <Operation of the CVD apparatus in Example 4>

Hereinafter, operation of the CVD apparatus is explained. The vaporizer 3 is pre-heated by a heater 8 to a predetermined temperature, approximately 250°C, and a predetermined amount of diluted gas (N<sub>2</sub>) is supplied by a mass flow controller 9 and is emitted from the periphery of the spray nozzle 4. Bulbs 10, 11, 12 and 13 are closed in this state.

[0136] In film forming, a predetermined amount of a liquid source material [Sr (DPM)<sub>2</sub> + THF] is transferred toward the vaporizer 3 when the bulbs 11, 12 and 13 are opened while the bulb 10 is remained to be closed. Since the tube and spray nozzle 4 which extend from the liquid supply means 2 and are connected to the spray nozzle of the vaporizer 3 via the bulb 13 are integrally formed by the Teflon tubule 27 with small heat conductivity, heat from the vaporizer 3 maintaining the high temperature (approximately 250°C) is hardly transmitted, thereby the Teflon tubule 27 is kept at low temperature (50 to 100°C).

[0137] Accordingly, since THF liquid with high steam pressure is hardly vaporized in the Teflon tubule 27 and the inner surface of the tube is smooth, entire liquid source material is introduced in the vaporizer 3 without adhering Sr (DPM)<sub>2</sub> component of the liquid source material to the inner surface as the residue.

[0138] <Characteristic action and effect of Example 4>

As explained in above, the CVD apparatus according to Example 4 of the present invention is composed of the tube and spray nozzle 4 which are connected to the spray nozzle of the vaporizer 3 via the bulb 13 are integrally formed by the Teflon tubule 27 with small heat conductivity. In consequence, stable supply of the liquid source material is realized by preventing the generation and adherence of residue of the liquid source material within the tube through the heat insulating property of the Teflon tubule 27 and smoothness of the inner surface of the Teflon tubule 27.

[0139] <A5. Example 5>

<Constitution of the apparatus in Example 4>

Fig. 6 is a schematic view showing a CVD 500 apparatus for liquid source materials according to Example 5. In Fig. 6, a water-cool jacket 28 is provided around the tube nearby an introduction portion to the vaporizer 3 of the tube which extends from the liquid supply means 2 and is connected to the spray nozzle 4 of the vaporizer 3 via the bulb 13. The water-cool jacket 28 is used for cooling heat transmitted by heat conduction from the vaporizer 3 and is provided by closely contacting to the tube. Other constitution is similar to that of a conventional CVD apparatus for liquid source materials as shown in Fig. 27 and redundant information is omitted.

特開平7-268634

(43)公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

**C 2 3 C 16/44**

16/40

H O 1 L 21/205

識別記号

庁内整理番号

FI

### 技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数32 OL (全 36 頁)

(21)出題番号

**特願平6-57359**

(22) 出願日

平成6年(1994)3月28日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 川原 孝昭

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社半導体基礎研究所内

(72)発明者 蒔田 哲郎

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三  
菱電機株式会社半導体基礎研究所内

(72)発明者 松野 繁

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三  
菱電機株式会社材料デバイス研究所内

(74) 代理人 弁理士 高田 守

## 最終頁に続く

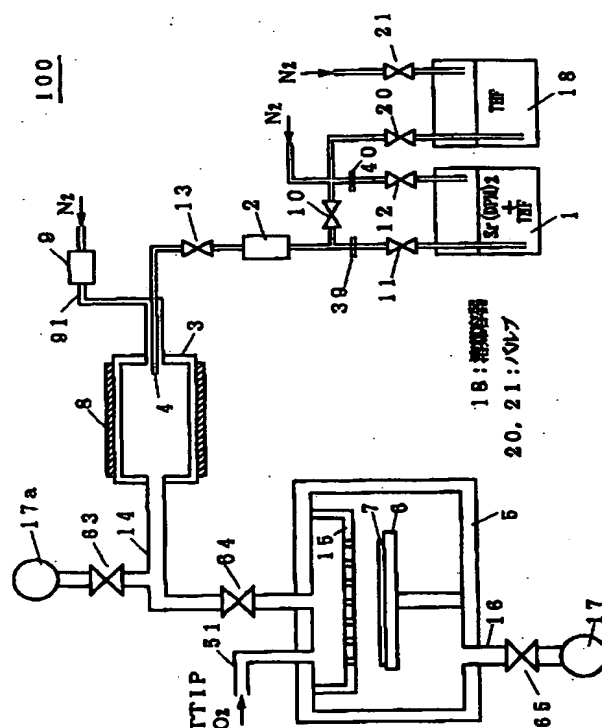
(54) 【発明の名称】 液体原料用CVD装置、および液体原料を用いたCVDプロセスと、その液体原料

(57) 【要約】

**【目的】** 液体原料の輸送過程、気化過程、成膜過程において、原料成分の固化による粒子析出による不具合を防止した液体原料用CVD装置を得るとともに、組成ずれの無い良質な薄膜を基板上に形成できる液体原料を用いたCVDプロセスおよび、液体原料を得る。

【構成】 密閉され、溶媒（ここではTHF）が貯蔵された溶媒容器18にはバルブ20および21の一方端から延在する配管が接続れ、バルブ20の他方端から延在する配管はバルブ12の他方端から延在する配管に共通に接続されている。

**【効果】** パーティクルの原因になったり、液体原料容器1の交換後に、新たに液体原料を流したときに配管内に残っていたSr(DPM)<sub>2</sub>が再溶解し溶液濃度が変化(増大)することを防止して、安定な原料供給ができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶媒液に固体原料を溶かして形成された液体原料を収容するための原料容器、前記液体原料を高温化して気化させる気化器、気化した前記液体原料と、反応性気体とを用いて薄膜層を形成する反応室を備え、前記原料容器、前記気化器、前記反応室間が配管によって接続されたCVD装置において、前記溶媒液のみを収容する溶媒容器をさらに備え、溶媒容器から前記溶媒を前記配管に送出することによって、前記配管内を洗浄することを特徴とする液体原料用CVD装置。

【請求項2】 溶媒液に固体原料を溶かして形成された液体原料を収容するための原料容器、前記液体原料を高温化して気化させる気化器、気化した前記液体原料と、反応性気体とを用いて薄膜層を形成する反応室を備え、前記原料容器、前記気化器、前記反応室間が配管によって接続されたCVD装置において、前記原料容器と前記気化器とを接続する前記配管に接続され、前記原料容器から前記気化器に送出される前記液体原料の送出速度を高める不活性ガスを供給する不活性ガス供給配管をさらに備えたことを特徴とする液体原料用CVD装置。

【請求項3】 前記不活性ガス供給配管に取り付けられ、前記不活性ガス供給管内を流れる不活性ガスを冷却するための不活性ガス冷却手段をさらに備えたことを特徴とする請求項2記載の液体原料用CVD装置。

【請求項4】 前記不活性ガス供給配管に接続され、前記溶媒液のみを収容する溶媒容器をさらに備え、前記不活性ガス供給配管に、前記溶媒液を送出することを特徴とする請求項2記載の液体原料用CVD装置。

【請求項5】 溶媒液に固体原料を溶かして形成された液体原料を収容するための原料容器、前記液体原料を高温化して気化させる気化器、気化した前記液体原料と、反応性気体とを用いて薄膜層を形成する反応室を備え、前記原料容器、前記気化器、前記反応室間が配管によって接続されたCVD装置において、前記原料容器と前記気化器とを接続する前記配管に接続され、前記気化器と同圧力に保たれ、前記原料容器から送出される前記液体原料を一定の時間だけ収容する収容容器をさらに備えた、液体原料用CVD装置。

【請求項6】 溶媒液に固体原料を溶かして形成された液体原料を収容するための原料容器、前記液体原料を高温化して気化させる気化器、気化した前記液体原料と、反応性気体とを用いて薄膜層を形成する反応室を備え、前記原料容器、前記気化器、前記反応室間が配管によって接続されたCVD装置において、前記原料容器と前記気化器とを接続する前記配管の前記気化器近傍に、オリフィス抵抗を調整して、前記原料容器と前記気化器とを接続する前記配管内の圧力を調整する調整バルブを備えた、液体原料用CVD装置。

【請求項7】 前記原料容器と前記気化器とを接続する前記配管の少なくとも気化器近傍を、PTFE (Poly Tetra Fluoro Ethylene) で形成された配管で構成することを特徴とする、請求項1～請求項6のいずれかに記載の液体原料用CVD装置。

【請求項8】 前記原料容器と前記気化器とを接続する前記配管の気化器近傍に、前記配管を覆う形状の配管冷却手段を設けたことを特徴とする、請求項1～請求項6のいずれかに記載の液体原料用CVD装置。

10 【請求項9】 前記原料容器と前記気化器とを接続する前記配管、前記気化器と前記反応室を接続する前記配管はそれぞれ、

前記液体原料が重力に対して順方向に与えられ、気化した前記液体原料が重力に対して逆方向に送出されるように、前記気化器に接続されていることを特徴とする、請求項1～請求項8のいずれかに記載の液体原料用CVD装置。

20 【請求項10】 前記気化器内部には、高温化された微小金属球が充填され、前記液体原料が前記微小金属球に接触して気化することを特徴とする請求項1～請求項9のいずれかに記載の液体原料用CVD装置。

【請求項11】 前記気化器と前記反応室を接続する前記配管の前記気化器近傍に、バルブの開閉度を調整することで前記配管の開口面積を変化させる、開口断面積調整用バルブを備えたことを特徴とする請求項1～請求項10のいずれかに記載の液体原料用CVD装置。

30 【請求項12】 前記反応室は、気化した前記液体原料と、前記反応性気体とを混合し、前記反応室内に均一に拡散させるガス拡散板を備え、前記反応室の内壁の、前記ガス拡散板が接触する領域に設けられた冷却手段によって、前記ガス拡散板の温度を一定に保つことを特徴とする請求項1～請求項11のいずれかに記載の液体原料用CVD装置。

40 【請求項13】 前記反応室は、前記薄膜層が形成される基板を載置し、該基板を加熱する加熱台を備え、前記加熱台は、熱源となる発熱体と、前記発熱体からの熱を熱伝導によって前記基板に伝える熱伝導体と、前記発熱体と前記熱伝導体を収容する保持体と、前記発熱体および前記熱伝導体の周囲に設けられ、前記保持体と、前記発熱体および前記熱伝導体とを断熱する断熱体とを有して構成されていることを特徴とする請求項1～請求項12のいずれかに記載の液体原料用CVD装置。

50 【請求項14】 気化した前記液体原料および前記反応性気体を排気するための排気手段を反応室の外部に備え、前記排気手段と前記反応室との間には、気化した前記液体原料および前記反応性気体を冷却して吸着し、前記液体原料および前記反応性気体が前記排気手段に達するこ

とを防止する、気体吸着手段を備えていることを特徴とする請求項1～請求項13のいずれかに記載の液体原料用CVD装置。

【請求項15】 溶媒液に固体原料を溶かして形成された液体原料を収容するための原料容器、前記液体原料を高温化して気化させる気化器、気化した前記液体原料と、反応性気体とを用いて薄膜層を形成する反応室を備え、前記気化器と前記反応室とが一体構造で形成された液体原料用CVD装置。

【請求項16】 前記反応室は、気化した前記液体原料を前記反応室内に均一に拡散させるガス拡散板を備え、前記ガス拡散板は前記気化した前記液体原料を通過させる原料供給孔と、前記反応性ガスの供給源に接続された反応性ガス供給孔とを有することを特徴とする請求項15記載の液体原料用CVD装置。

【請求項17】 前記反応室は、前記薄膜層が形成される基板を載置し、該基板を加熱する加熱台を備え、前記加熱台は、熱源としてランプヒータを有することを特徴とする請求項15記載の液体原料用CVD装置。

【請求項18】 前記原料容器中に脱水手段を設けたことを特徴とする請求項1～請求項17のいずれかに記載の液体原料用CVD装置。

【請求項19】 BaおよびSr原料である固体状DPM系有機金属化合物を有機溶剤に溶解した液体原料を加熱して気化させた気化原料と、Ti原料である液体状の有機金属化合物を気化させたものとを混合し、

酸化剤であるO<sub>2</sub>と反応させて、基板上に薄膜層を形成する化学気相堆積（Chemical Vapor Deposition：以下CVDと略す）法により（Ba、Sr）TiO<sub>3</sub>（以下BSTと略す）膜を形成する液体原料を用いたCVDプロセスにおいて、酸化剤としてO<sub>2</sub>以外にN<sub>2</sub>Oも添加することを特徴とする液体原料を用いたCVDプロセス。

【請求項20】 Ba及びSr原料である固体状DPM系有機金属化合物を有機溶剤に溶解した液体原料を加熱して気化させた気化原料と、

Ti原料である液体状の有機金属化合物を気化させたものとを混合して反応室に導入し、そこで酸化剤と化学反応させ基板上に蒸着させるCVD法によりBST膜を形成する液体原料を用いたCVDプロセスにおいて、前記BST膜の成膜を、成膜初期の膜である初期膜の形成工程と、アモルファス化しやすい前記初期膜を結晶化させるために前記初期膜に対して所定の処理を施す工程と、前記初期膜の上に後段膜を形成する工程とに分けて行う段階的成膜としたことを特徴とする液体原料を用いたCVDプロセス。

【請求項21】 前記所定の処理は、前記初期膜形成

後、ランプアニール処理を施すことを特徴とする請求項20記載の液体原料を用いたCVDプロセス。

【請求項22】 前記所定の処理は、前記初期膜としてST膜を形成することを特徴とする請求項20記載の液体原料を用いたCVDプロセス。

【請求項23】 前記所定の処理は、前記初期膜形成後、前記初期膜をO<sub>3</sub>ガスに曝すO<sub>3</sub>処理を施すことを特徴とする請求項20記載の液体原料を用いたCVDプロセス。

10 【請求項24】 前記所定の処理は、前記初期膜形成後、前記初期膜をO<sub>2</sub>プラズマに曝すO<sub>2</sub>プラズマ処理を施すことを特徴とする請求項20記載の液体原料を用いたCVDプロセス。

【請求項25】 前記基板上に成膜を行う前に、前記基板上の異物を除去するため、前記基板に機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing）を施すことを特徴とする請求項20～請求項24のいずれかに記載の液体原料を用いたCVDプロセス。

20 【請求項26】 前記基板上に成膜を行う前に、前記基板上の異物を除去するため、前記基板にHF（フッ酸）による洗浄処理を施すことを特徴とする請求項20～請求項24のいずれかに記載の液体原料を用いたCVDプロセス。

【請求項27】 前記基板の温度を低温化して、段差被覆性を向上させたことを特徴とする請求項20～請求項24のいずれかに記載の液体原料を用いたCVDプロセス。

30 【請求項28】 前記Ti原料である液体状の有機金属化合物の供給を、固体状DPM系有機金属化合物を有機溶剤に溶解した液体原料から供給することを特徴とする請求項20～請求項24のいずれかに記載の液体原料を用いたCVDプロセス。

【請求項29】 有機金属化合物を溶媒に溶解させてなるCVD用の液体原料において、該有機金属化合物の配位子をその一部に含む溶媒を使用することを特徴とするCVD用の液体原料。

40 【請求項30】 有機金属化合物を溶媒に溶解させてなるCVD用の液体原料において、該溶媒としてテトラヒドロピランを使用したことを特徴とするCVD用の液体原料。

【請求項31】 有機金属化合物を溶媒に溶解させてなるCVD用の液体原料において、該溶媒としてジオキサンを使用したことを特徴とするCVD用の液体原料。

【請求項32】 有機金属化合物を溶媒に溶解させてなるCVD用の液体原料において、該溶媒として無極性子溶媒を使用することを特徴とするCVD用の液体原料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

50 【産業上の利用分野】 本発明は、CVD（化学気相堆

積)法によって各種の薄膜を形成する液体原料用CVD装置および液体原料を用いたCVD法における成膜プロセスと、その液体原料に関し、特に、酸化物系高誘電率薄膜の形成のための液体原料用CVD装置、および酸化物系高誘電率薄膜のCVD法における成膜プロセスと、その液体原料に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】近年、半導体メモリーやデバイスの集積化が急速に進んでおり、例えばダイナミックランダムアクセスメモリー(DRAM)では、3年間にビット数が4倍という急激なペースである。これはデバイス的高速化、低消費電力化、低コスト化等の目的のためである。しかし、集積度を向上しても、DRAMの構成要素であるキャパシタは、一定の容量が必要であり、キャパシタ材料の膜厚を薄くする必要がある。

【0003】しかし、これまで用いられていたSi-O<sub>2</sub>では薄膜化に限界が生じつつあるので、キャパシタ材料を変更して誘電率を上げるため、高誘電率薄膜をキャパシタ材料として利用する研究が最近注目を集めている。

【0004】このようなキャパシタ材料に要求される性能としては、上記のように高誘電率を有する薄膜であること、及びリーク電流が小さいことが最も重要である。すなわち高誘電率材料を用いる限りにおいては、可能な限り薄い膜で、かつリーク電流を最小にする必要がある。概略の目標値としては、一般的にSi-O<sub>2</sub>換算膜厚で1nm以下、及び1.65V印加時のリーク電流密度として10<sup>-8</sup>オングストローム/cm<sup>2</sup>オーダ以下が望ましいとされている。

【0005】このような観点から、酸化タンタル、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛(PLZT)、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の酸化物系誘電体膜が各種成膜法を用いて検討されている。

【0006】一般に、段差のあるDRAMのキャパシタ用電極上に薄膜として形成するためには、複雑な形状の物体への付き周りが良好なCVD法を用いた成膜がプロセス上非常に有利である。しかし、現状ではCVD用原料として安定で良好な気化特性を有するものが存在しないことが大きな問題となっている。これは、主としてCVD用原料として多用されているβ-ジケトン系のジビパロイルメタン(DPM)化合物の加熱による気化特性が良好でないことによるものである。したがって、原料の特性に起因する欠点のために、特性が良好かつ製作性のよい誘電体薄膜を製造する技術は未だ確立されていない。

【0007】このような状況下において、発明者らは従来の固体原料をテトラヒドロフラン(THF)という有機溶剤に溶解して溶体化することによって気化性を飛躍的に向上させたCVD原料を提案した(特願4-252836)。しかし、この原料をSi-O<sub>2</sub>膜作製用などの

従来のCVD装置(液体原料用)を用いて誘電体膜の作製を試みたところ、膜質の良否を議論する以前にCVD装置に種々の問題点があることが分かった。そこで、まず従来のCVD装置について説明し、その問題点を以下に説明する。

#### 【0008】

<X.従来の液体原料用CVD装置について>

<従来の液体原料用CVD装置の構成>図27に、従来の液体原料用CVD装置2000の構成を示す。固体のSr(DPM)<sub>2</sub>をTHFに溶解して液体原料とし、TIP: [Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>] およびO<sub>2</sub>を使用してチタン酸ストロンチウム[SrTiO<sub>3</sub>]膜を成膜する例を示す。図27において、密閉され、液体原料(ここでは[Sr(DPM)<sub>2</sub>+THF])が貯蔵された液体原料容器1にはバルブ11および12の一方端から延在する配管が接続され、バルブ11と12の他方端間を接続するようにバルブ10が設けられている。また、バルブ11の他方端には、液体マスフローコントローラや定量ポンプなどの液体供給手段2が接続され、液体供給手段2から延在する配管はバルブ13を介して気化器3の噴霧ノズル4に接続されている。また、バルブ12の他方端は図示されない窒素(N<sub>2</sub>)ガス供給源に接続されている。

【0009】噴霧ノズル4は、該ノズル4よりも大きな直径を有する希釈ガス供給管91の中に同軸に配置され、希釈ガス供給管91の一端はマスフローコントローラ9に接続され、マスフローコントローラ9は図示されないN<sub>2</sub>ガス供給源に接続されている。

【0010】気化器3には加熱のためのヒーター8が設けられ、噴霧ノズル4の対面には気化した液体原料(以後気化原料と呼称)を輸送する気化ガス供給管14が接続され、気化ガス供給管14は反応室5に接続されている。気化ガス供給管14には配管内のガスをバージするために、真空ポンプ17aに接続されたバージ配管62が設けられ、真空ポンプ17aと気化ガス供給管14との間にはバルブ63が設けられている。また、気化ガス供給管14の反応室5側にはバルブ64が設けられている。なお、気化ガス供給管14とその周辺機器には気化ガスの再液化を防ぐために高温に保つための手段が付加されているが、図においては省略する。

【0011】反応室5内には気化ガス供給管14および導入管51の接続口を取り囲むように、ガス拡散板15が配置され、ガス拡散板15の拡散口が設けられた面に対向して加熱ステージ6が設けられ、該加熱ステージ6上にはシリコン等の成膜基板7が載置されている。また、反応室5には反応室5内を排気するために、バルブ65を介して真空ポンプ17に接続された排気ライン16が設けられている。ここで、バルブ65は反応室5と真空ポンプ17を空間的な接続を断つ通常のバルブとしても動作するが、バルブの開閉度を調整することによ



て反応室5内の圧力を任意に変更することもできるバルブである。

【0012】<従来の液体原料用CVD装置の動作>次に図を参照しつつ動作について説明する。気化器3がヒーター8により所定の250℃程度に加熱された後、マスフローコントローラ9により一定量の希釈用不活性ガス、例えばN<sub>2</sub>ガスを供給し、噴霧ノズル4周辺より噴出する。この状態でバルブ10を閉じたままでバルブ11、12、13を開くと、バルブ12から供給されるN<sub>2</sub>ガスの圧力によって、液体原料容器1から液体原料

[Sr(DPM)<sub>2</sub>+THF]が抽出され、液体供給手段2を介することによって規定量が気化器3に供給される。

【0013】液体原料は噴霧ノズル4の先端のエッジ部で、周囲に流れる高速の希釈ガス流によっておおまかに微粒化され、気化器3の内壁の広い範囲に分散衝突して瞬時に気化する。気化した液体原料は圧力差により気化ガス供給管14を通り反応室5側に輸送される。

【0014】反応室5には、図示しないバブリング装置により気化したTTIP原料と酸化ガス(O<sub>2</sub>など)が導入管51を介して与えられ、気化した液体原料と混合される。混合ガスは、ガス拡散板15で均一流速に分散され、一定圧力に保たれた反応室5に拡散される。

【0015】拡散された混合ガスは、加熱ステージ6により加熱された成膜基板7表面に接触してCVD反応によるチタン酸ストロンチウム薄膜を形成する。なお薄膜形成に寄与しなかった混合ガスは、排気ライン16より真空ポンプ17を介して外部に排出される。

【0016】<従来の液体原料用CVD装置の問題点>上記のようなCVD装置における液体原料の供給には、以下に示すような問題があった。

【0017】(1)液体原料容器1の脱着の際にはバルブ11および12を閉じ、バルブ10、13を開けてN<sub>2</sub>ガスで配管内をバージするが、このとき固体のSr(DPM)<sub>2</sub>の溶媒に用いたTHFは沸点が60℃と低く蒸気圧が高いため、THFだけが気化し、常温では固体であるSr(DPM)<sub>2</sub>が残る。固体化したSr(DPM)<sub>2</sub>は、N<sub>2</sub>ガスの圧力で押し出されてパーティクルの原因になったり、次に液体原料を流したときに配管内に残っていたSr(DPM)<sub>2</sub>が再液化し溶液濃度が変化(増大)してしまうという重大な問題があった。すなわち、Sr(DPM)<sub>2</sub>の溶液中における濃度が変化するために、形成した膜の組成がずれる等の膜の不均質性が増し、キャパシタ用誘電体膜として用いた場合に、リーク電流が増大することが避けられなかった。

【0018】(2)液体原料の単位時間あたりの供給量は非常に少量であるため、液体供給手段2を介して気化器3に原料液が到達するには非常に時間がかかる。例えば液体原料供給量を0.5cc/min、液体供給手段2から気化器3に至る配管内径を2mm、長さを300

mmとすると原料液が気化器3まで到達するのに約1分50秒を要する。このため液体材料の流し始め、流し終わりにおける制御性が悪く、また流量を成膜途中で変更した場合に、気化原料の調整が困難であった。

【0019】さらに液体供給手段2の応答性が遅いため、バルブ13の開閉によって流量調整を行うが、液体供給手段2の流量値を所望の値に設定し、バルブ13を開くと、所定の時間(約20秒程度)はバルブ13にせき止められていた液体原料が制御されることなく流れ、その後、液体供給手段2によって制御される所望の流量に達する。したがって、成膜の開始時にバルブ13を開けると液体原料がオーバーシュート状態で気化器3に供給され、気化原料の量を制御できなかった。以上説明した問題点により成膜基板7上に精度良く成膜することが困難であった。

【0020】(3)気化器3はSr(DPM)<sub>2</sub>を気化させるために高温(約250℃)に保たれているため、気化器3に導入されている噴霧ノズル4およびその近傍の配管も熱伝導により比較的高温(100~200℃)になっている。また噴霧ノズル4およびその配管内は気化器と導通しているため内部の圧力は気化器3と同様に低圧である。このような低圧下では蒸気圧の高いTHF液は非常に気化しやすい。一方、THF液に溶けた蒸気圧の高いSr(DPM)<sub>2</sub>は気化しないため、固体のSr(DPM)<sub>2</sub>が残る。したがって、内面に粉状の析出物が生成し、パーティクルの原因になったり、最悪の場合には配管内が詰まるという問題点があった。

【0021】(4)気化器3において、液体噴霧の方向に気化原料排出口があるため噴霧後に気化せずに浮遊するミストとなった一部の液体原料が直接反応室に導入される場合や、液体噴霧が重力に対して垂直方向になされるため、噴霧後に気化せずに浮遊するミストとなった一部の液体原料が重力により一定部分に集まり、特定の壁面の温度が低下して気化が安定に行われないう問題があった。

【0022】(5)気化器3は反応室5と空間的につながり、同一圧力下にあるため反応室5の圧力変動を直接受ける。液体原料の気化特性は圧力に大きく影響されるため、反応室5内の圧力を変化させた場合には、平衡状態が破れて気化器3内の状態が変化したり、気化器3の内壁に気化せずに付着していた液体原料の残渣が再気化したりするため、CVD法による成膜の重要なパラメータの一つである反応室5内の圧力を変化させることができないという問題があった。

【0023】(6)CVD用原料として多用されているβ-ジケトン系のジビパロイルメタン(DPM)化合物をTHF液に溶解した液体原料を用いる場合でも、原料の種類や製造方法によっては完全に気化できずに一部残渣を生じることもあり、従来の気化器3では残渣が累積してしまうため、定期的に分解掃除し残渣物を除去しな

ければ継続して成膜をすることができないという問題点があった。

【0024】(7) CVD用原料として多用されているβ-ジケトン系のジピバロイルメタン(DPM)化合物は元来非常に不安定であり、気化器3から反応室5までの管路で一部は分解してしまい、膜の組成ずれの原因や、連続運転時の配管閉塞の原因となる問題点があった。

【0025】(8) チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の酸化物系高誘電率薄膜は一般的に熱分解して成膜されたままではその電気特性は良好でなく、オゾンなどの酸化ガスで酸化処理することにより結晶性を向上させる必要がある。この処理は成膜の途中で頻繁に実施したほうが望ましい。しかしながら従来の装置では、反応室5内のガス拡散板15で囲まれた領域内で酸化ガスと原料ガスを混合すると、ガス拡散板15で囲まれた領域内で発塵してしまうという問題があった。

【0026】(9) 成膜基板7を加熱するセセブタ温度は通常500~700℃であるため、その輻射によりガス拡散板15の温度が上昇してしまう。このため分解温度の低い原料ガスは、ガス拡散板15の細孔で多くがトラップされてしまい成膜基板7に到達できないという問題点があった。

【0027】(10) チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の酸化物系高誘電率薄膜は一般的に膜形成されたままではその電気特性は良好ではないので、後ほど高温処理することにより結晶性を向上させる必要がある。この高温処理は成膜の途中で頻繁に実施したほうが望ましい。しかしながら従来の方法では、反応室からいったん成膜基板を取り出し、高温処理チャンバに入れ換えることを頻繁に実施する必要があるうえ大気に曝されてCO<sub>2</sub>と結合し炭酸バリウムを形成するという問題があった。

【0028】(11) BST膜を成膜する際、ウェハ温度を500~700℃にするとヒータの側面や下面も同程度の温度に上昇し、その表面にBST膜が成長するため、長時間連続運転を行うとその膜がはがれ、反応室5内にパーティクルが発生するという問題があった。

【0029】(12) BST膜を長時間連続して成膜する際、多量の残存原料ガスが排気ポンプに流れ込み、ポンプの排気性能が低下するという問題があった。

【0030】(13) DPM化合物などの金属あるいは金属酸化物のCVD原料として知られているものは、水分や炭酸ガスの混入により容易に劣化するので、液体原料容器1内に蓄積している間にDPM化合物に水分や炭酸ガスが混入した場合、気化器3での気化量が減少するという問題があった。

#### 【0031】

<Y. 液体原料を用いた従来のCVDプロセス>

<CVDプロセスを行うための装置構成>次に、膜質の

良否を含め、従来の液体原料を用いたCVDプロセスについて説明する。ここでは、固体のSr(DPM)<sub>2</sub>をTHFに溶解した液体原料および固体のBa(DPM)<sub>2</sub>をTHFに溶解した液体原料と、TTIP[Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]およびO<sub>2</sub>を使用してバリウムチタン酸ストロンチウム[(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>]膜(以後BST膜と略記)を成膜する例を示す。

【0032】図28に、BST膜を形成するための液体原料用CVD装置3000の構成を示す。液体原料[Sr(DPM)<sub>2</sub>+THF]および液体原料[Ba(DPM)<sub>2</sub>+THF]は、各々液体原料容器1および1b内に貯蔵されている。

【0033】なお、液体原料容器1bに接続される配管およびバルブの構成は図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000の、液体原料容器1に接続される配管およびバルブの構成と同様であり、符号が以下に示すように変わっただけなので、詳細な説明は省略する。すなわち、バルブ11がバルブ11bに、バルブ12がバルブ12bに、液体供給手段2が液体供給手段2b、バルブ13がバルブ13bになる。

【0034】噴霧ノズル4に接続されている配管には、バルブ13、13b、が接続され、液体原料容器1および1bからはバルブ13および13bを介して、液体原料[Sr(DPM)<sub>2</sub>+THF]および液体原料[Ba(DPM)<sub>2</sub>+THF]が供給され、希釈ガス(N<sub>2</sub>)と混合される。その他の構成は、図27に示した従来の液体原料用CVD装置と同様なので重複する説明は省略する。

【0035】<BST膜の断面構成>上記の液体原料用CVD装置3000を用いて形成したBST膜の断面構成を図29に示す。図29において、Si基板L1の上にSiO<sub>2</sub>層L2が形成され、その上に下部Pt(白金)電極層L3が形成され、その上にCVD法により形成したBST膜L20が形成されている。BST膜L20の上には、BST膜の電気特性を評価するための上部Pt電極L38が直径1mmの大きさでスパッタ法により複数形成されている。

【0036】次に図29を用いてリーク電流の測定方法を説明する。まず、上部Pt電極L38の1つである上部Pt電極L38aに、BST膜L20の耐電圧以上の電圧を印加して、該上部Pt電極L38aからBST膜L20を貫通して下部Pt電極層L3に達する放電路99を形成する。次に、放電路99によって下部Pt電極層L3と電気的につながった上部Pt電極L38aを接地電位に接続する。次に、放電路を有しない他の上部Pt電極L38bに微小電流計Aを接続することで、下部Pt電極層L3と上部Pt電極L38bとの間に流れるリーク電流、および下部Pt電極層L3と上部Pt電極L38bとの間の電気容量等を測定することができる。

【0037】図30はアスペクト比0.8の段差を有す

る段差付き基板L16上に、液体原料用CVD装置3000を用いて成膜を行った場合の断面図である。段差付き基板L16の上に、BaおよびSrを含むDPM化合物と、TTIPおよび酸化ガス(O<sub>2</sub>など)を用いて、BST膜L39が形成されている。

【0038】<成膜プロセス>次に成膜プロセスについて説明する。Si基板L1の上にSiO<sub>2</sub>層、下部Pt電極層L3が順に形成された基板を準備し、下部Pt電極層L3の上に図28に示した液体原料用CVD装置3000を用いてBST膜L20を形成する。このときの反応室5内は圧力10 TorrのO<sub>2</sub>雰囲気下であり、基板温度が低温であるほどカバレッジが良好であることから、加熱ステージ6の設定温度が530℃の比較的低温状態下で、液体原料流量及び成膜時間をコントロールして、組成比(Ba+Sr)/Ti=1.0、膜厚1000オングストロームのBST膜を成膜速度100オングストローム/minで形成する。また、同様の条件で、図30に示す段差付き基板L16上にBST膜L39が形成される。

【0039】BST膜L20は、図29に示すような電気回路により、リーク電流や電気容量等が測定され、さらに酸化膜換算膜厚が測定される。また、段差付き基板L16上に形成されたBST膜L39は、断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察することで、段差被覆性の評価がなされる。段差被覆性の評価は図30に示すように、段差部分の側面における最小膜厚をdminとし、段差部以外の平面部分における最大膜厚をdmaxとして、dmin/dmaxの値を用いて行なう。

【0040】<従来の液体原料を用いたCVDプロセスの問題点>一般にCVD法による成膜は、スパッタ等の物理的蒸着法(PVD)による成膜に比べて段差被覆性がより良好であると考えられている。しかし、図30に示すように、段差付き基板L16上に、加熱ステージ6の設定温度を550℃とし、BST膜L39を形成したところ、dmin/dmaxの値は0.38であり、スパッタ等の物理的蒸着法(PVD)により形成した場合と大差なく、段差被覆性がよくない。このような段差被覆性で段差形状を有する基板上に成膜した場合、段差側面の高さ方向に組成ずれが生じてしまい、その結果、酸化膜換算膜厚、リーク電流が増大するといった問題が発生する。

【0041】一方、基板温度が低温であるほど段差被覆性が良好であることに着目し、加熱ステージ6の設定温度を530℃とし、前述したプロセスで下部Pt電極層L3上にBST膜L20を形成すると、BST膜L20と下部Pt電極層L3との界面近傍の、BST膜L20の成膜初期に形成された部分はアモルファス状態を呈し、この成膜初期の部分が、全体のBST膜L20の電気特性を悪化させる要因となっていた。

【0042】<Z. 液体原料用CVD装置、CVDプロ

セスに用いる液体原料の問題点>次に、以上説明した従来の液体原料用CVD装置および液体原料を用いたCVDプロセスに用いる液体原料の問題点について説明する。すなわち、従来の液体原料用CVD装置および液体原料を用いたCVDプロセスでは、固体原料であるSr(DPM)<sub>2</sub>をテトラヒドロフラン(THF)という有機溶剤に溶解して溶液化したものを液体原料として使用していたが、この液体原料を用いて繰り返し成膜を行う場合、気化器3内部に未気化の残渣が発生しやすいという問題があった。これはBa(DPM)<sub>2</sub>またはSr(DPM)<sub>2</sub>などのDPM化合物およびシクロペンタジエニル化合物などのCVD原料は、水分や炭酸ガスの混入により気化特性が容易に劣化することに起因している。

【0043】この問題は液体原料中の水分濃度を下げることにより改善されるが、そもそも溶媒として用いるTHF液の吸湿性が高いため、脱水しにくい、あるいは脱水処理を行っても再吸湿が起きやすいという本質的問題があった。

【0044】またTHF液の沸点は60℃と低く蒸気圧が高いため、液体原料が気化器3のノズル4から噴出される前にTHFのみが気化して気泡を発生し、噴出が間欠的になることによって、気化器3における気化が間欠的になるという問題もあった。

【0045】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上説明した従来の液体原料用CVD装置、液体原料を用いたCVDプロセス、液体原料の問題点を解消し、液体原料の輸送過程、気化過程、成膜過程において、原料成分の固化による粒子析出による不具合を防止した液体原料用CVD装置を得るとともに、組成ずれの無い良質な薄膜を基板上に形成できる液体原料を用いたCVDプロセスおよび、液体原料を得ることを目的とする。

【0046】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1記載の液体原料用CVD装置は、溶媒液に固体原料を溶かして形成された液体原料を収容するための原料容器、前記液体原料を高温化して気化させる気化器、気化した前記液体原料と、反応性気体とを用いて薄膜層を形成する反応室を備え、前記原料容器、前記気化器、前記反応室間が配管によって接続されたCVD装置において、前記溶媒液のみを収容する溶媒容器をさらに備え、溶媒容器から前記溶媒を前記配管に送出することによって、前記配管内を洗浄することを特徴とする。

【0047】本発明の請求項2記載の液体原料用CVD装置は、溶媒液に固体原料を溶かして形成された液体原料を収容するための原料容器、前記液体原料を高温化して気化させる気化器、気化した前記液体原料と、反応性気体とを用いて薄膜層を形成する反応室を備え、前記原料容器、前記気化器、前記反応室間が配管によって接続

されたCVD装置において、前記原料容器と前記気化器とを接続する前記配管に接続され、前記原料容器から前記気化器に送出される前記液体原料の送出速度を高める不活性ガスを供給する不活性ガス供給配管をさらに備えたことを特徴とする。

【0048】本発明の請求項3記載の液体原料用CVD装置は、前記不活性ガス供給配管に取り付けられ、前記不活性ガス供給管内を流れる不活性ガスを冷却するための不活性ガス冷却手段をさらに備えたことを特徴とする。

【0049】本発明の請求項4記載の液体原料用CVD装置は、前記不活性ガス供給配管に接続され、前記溶媒液のみを収容する溶媒容器をさらに備え、前記不活性ガス供給配管に、前記溶媒液を送出することを特徴とする。

【0050】本発明の請求項5記載の液体原料用CVD装置は、溶媒液に固体原料を溶かして形成された液体原料を収容するための原料容器、前記液体原料を高温化して気化させる気化器、気化した前記液体原料と、反応性気体とを用いて薄膜層を形成する反応室を備え、前記原料容器、前記気化器、前記反応室間が配管によって接続されたCVD装置において、前記原料容器と前記気化器とを接続する前記配管に接続され、前記気化器と同圧力に保たれ、前記原料容器から送出される前記液体原料を一定の時間だけ収容する収容容器をさらに備えている。

【0051】本発明の請求項6記載の液体原料用CVD装置は、溶媒液に固体原料を溶かして形成された液体原料を収容するための原料容器、前記液体原料を高温化して気化させる気化器、気化した前記液体原料と、反応性気体とを用いて薄膜層を形成する反応室を備え、前記原料容器、前記気化器、前記反応室間が配管によって接続されたCVD装置において、前記原料容器と前記気化器とを接続する前記配管の前記気化器近傍に、オリフィス抵抗を調整して、前記原料容器と前記気化器とを接続する前記配管内の圧力を調整する調整バルブを備えている。

【0052】本発明の請求項7記載の液体原料用CVD装置は、前記原料容器と前記気化器とを接続する前記配管の少なくとも気化器近傍を、PTFE (Poly Tetra Fluoro Ethylene) で形成された配管で構成することを特徴とする。

【0053】本発明の請求項8記載の液体原料用CVD装置は、前記原料容器と前記気化器とを接続する前記配管の気化器近傍に、前記配管を覆う形状の配管冷却手段を設けたことを特徴とする。

【0054】本発明の請求項9記載の液体原料用CVD装置は、前記原料容器と前記気化器とを接続する前記配管、前記気化器と前記反応室を接続する前記配管はそれぞれ、前記液体原料が重力に対して順方向に与えられ、気化した前記液体原料が重力に対して逆方向に送出され

るように、前記気化器に接続されていることを特徴とする。

【0055】本発明の請求項10記載の液体原料用CVD装置は、前記気化器内部には、高温化された微小金属球が充填され、前記液体原料が前記微小金属球に接触して気化することを特徴とする。

【0056】本発明の請求項11記載の液体原料用CVD装置は、前記気化器と前記反応室を接続する前記配管の前記気化器近傍に、バルブの開閉度を調整することで前記配管の開口面積を変化させる、開口断面積調整用バルブを備えたことを特徴とする。

【0057】本発明の請求項12記載の液体原料用CVD装置は、前記反応室は、気化した前記液体原料と、前記反応性気体とを混合し、前記反応室内に均一に拡散させるガス拡散板を備え、前記反応室の内壁の、前記ガス拡散板が接触する領域に設けられた冷却手段によって、前記ガス拡散板の温度を一定に保つことを特徴とする。

【0058】本発明の請求項13記載の液体原料用CVD装置は、前記反応室は、前記薄膜層が形成される基板を載置し、該基板を加熱する加熱台を備え、前記加熱台は、熱源となる発熱体と、前記発熱体からの熱を熱伝導によって前記基板に伝える熱伝導体と、前記発熱体と前記熱伝導体を収容する保持体と、前記発熱体および前記熱伝導体の周囲に設けられ、前記保持体と、前記発熱体および前記熱伝導体とを断熱する断熱体とを有して構成されていることを特徴とする。

【0059】本発明の請求項14記載の液体原料用CVD装置は、気化した前記液体原料および前記反応性気体を排気するための排気手段を反応室の外部に備え、前記排気手段と前記反応室との間には、気化した前記液体原料および前記反応性気体を冷却して吸着し、前記液体原料および前記反応性気体が前記排気手段に達することを防止する、気体吸着手段を備えていることを特徴とする。

【0060】本発明の請求項15記載の液体原料用CVD装置は、溶媒液に固体原料を溶かして形成された液体原料を収容するための原料容器、前記液体原料を高温化して気化させる気化器、気化した前記液体原料と、反応性気体とを用いて薄膜層を形成する反応室を備え、前記気化器と前記反応室とが一体構造で形成されている。

【0061】本発明の請求項16記載の液体原料用CVD装置は、前記反応室は、気化した前記液体原料を前記反応室内に均一に拡散させるガス拡散板を備え、前記ガス拡散板は前記気化した前記液体原料を通過させる原料供給孔と、前記反応性ガスの供給源に接続された反応性ガス供給孔とを有することを特徴とする。

【0062】本発明の請求項17記載の液体原料用CVD装置は、前記反応室は、前記薄膜層が形成される基板を載置し、該基板を加熱する加熱台を備え、前記加熱台は、熱源としてランプヒータを有することを特徴とする。

【0063】本発明の請求項18記載の液体原料用CVD装置は、前記原料容器中に脱水手段を設けたことを特徴とする。

【0064】本発明の請求項19記載の液体原料を用いたCVDプロセスは、BaおよびSr原料である固体状DPM系有機金属化合物を有機溶剤に溶解した液体原料を加熱して気化させた気化原料と、Ti原料である液体状の有機金属化合物を気化させたものとを混合し、酸化剤であるO<sub>2</sub>と反応させて、基板上に薄膜層を形成する化学気相堆積（Chemical Vapor Deposition：以下CVDと略す）法により（Ba、Sr）TiO<sub>3</sub>（以下BSTと略す）膜を形成するCVDプロセスにおいて、酸化剤としてO<sub>2</sub>以外にN<sub>2</sub>Oも添加することを特徴とする。

【0065】本発明の請求項20記載の液体原料を用いたCVDプロセスは、Ba及びSr原料である固体状DPM系有機金属化合物を有機溶剤に溶解した液体原料を加熱して気化させた気化原料と、Ti原料である液体状の有機金属化合物を気化させたものとを混合して反応室に導入し、そこで酸化剤と化学反応させ基板上に蒸着させるCVD法によりBST膜を形成するCVDプロセスにおいて、前記BST膜の成膜を、成膜初期の膜である初期膜の形成工程と、アモルファス化しやすい前記初期膜を結晶化させるために前記初期膜に対して所定の処理を施す工程と、前記初期膜の上に後段膜を形成する工程とに分けて行う段階的成膜としたことを特徴とする液体原料を用いたCVDプロセス。

【0066】本発明の請求項21記載の液体原料を用いたCVDプロセスは、前記所定の処理は、前記初期膜形成後、ランプアニール処理を施すことを特徴とする。

【0067】本発明の請求項22記載の液体原料を用いたCVDプロセスは、前記所定の処理は、前記初期膜としてST膜を形成することを特徴とする。

【0068】本発明の請求項23記載の液体原料を用いたCVDプロセスは、前記所定の処理は、前記初期膜形成後、前記初期膜をO<sub>3</sub>ガスに曝すO<sub>3</sub>処理を施すことを特徴とする。

【0069】本発明の請求項24記載の液体原料を用いたCVDプロセスは、前記所定の処理は、前記初期膜形成後、前記初期膜をO<sub>2</sub>プラズマに曝すO<sub>2</sub>プラズマ処理を施すことを特徴とする。

【0070】本発明の請求項25記載の液体原料を用いたCVDプロセスは、前記基板上に成膜を行う前に、前記基板上的異物を除去するため、前記基板に機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing）を施すことを特徴とする。

【0071】本発明の請求項26記載の液体原料を用いたCVDプロセスは、前記基板上に成膜を行う前に、前記基板上的異物を除去するため、前記基板にHF（フッ酸）による洗浄処理を施すことを特徴とする。

【0072】本発明の請求項27記載の液体原料を用いたCVDプロセスは、前記基板の温度を低温化して、段差被覆性を向上させたことを特徴とする。

【0073】本発明の請求項28記載の液体原料を用いたCVDプロセスは、前記Ti原料である液体状の有機金属化合物の供給を、固体状DPM系有機金属化合物を有機溶剤に溶解した液体原料から供給することを特徴とする。

【0074】本発明の請求項29記載のCVD用の液体原料は、有機金属化合物を溶媒に溶解させてなるCVD用の液体原料において、該有機金属化合物の配位子をその一部に含む溶媒を使用することを特徴とする。

【0075】本発明の請求項30記載のCVD用の液体原料は、有機金属化合物を溶媒に溶解させてなるCVD用の液体原料において、該溶媒としてテトラヒドロピランを使用したことを特徴とするCVD用の液体原料。

【0076】本発明の請求項31記載のCVD用の液体原料は、有機金属化合物を溶媒に溶解させてなるCVD用の液体原料において、該溶媒としてジオキサンを使用したことを特徴とする。

【0077】本発明の請求項32記載のCVD用の液体原料は、有機金属化合物を溶媒に溶解させてなるCVD用の液体原料において、該溶媒として無極性分子溶媒を使用することを特徴とするCVD用の液体原料。

【0078】

【作用】本発明の請求項1記載の液体原料用CVD装置によれば、溶媒容器から溶媒を前記配管に送出することによって、配管内を洗浄することができる。

【0079】本発明の請求項2記載の液体原料用CVD装置によれば、不活性ガス供給配管を備えたことにより、原料容器から気化器に送出される液体原料の送出速度を高めることができる。

【0080】本発明の請求項3記載の液体原料用CVD装置によれば、不活性ガス冷却手段をさらに備えたことにより、不活性ガス供給管内を流れる不活性ガスを冷却することができる。

【0081】本発明の請求項4記載の液体原料用CVD装置によれば、溶媒液のみを収容する溶媒容器をさらに備えることで、不活性ガス供給配管に溶媒液を送出することができる。

【0082】本発明の請求項5記載の液体原料用CVD装置によれば、液体原料を一定の時間だけ収容する収容容器を備えるので、液体原料の流量調整ができる。

【0083】本発明の請求項6記載の液体原料用CVD装置によれば、配管内の圧力を調整する調整バルブを備えているので、配管内の圧力によって左右される液体原料の気化特性を制御できる。

【0084】本発明の請求項7記載の液体原料用CVD装置によれば、配管の少なくとも気化器近傍を、PTFEで形成することで、熱伝導を低減し、かつ配管内に液

体原料の残渣が蓄積されることを防止できる。

【0085】本発明の請求項8記載の液体原料用CVD装置によれば、配管の気化器近傍に配管を覆う形状の配管冷却手段を設けたことにより、配管の温度上昇を低減し、配管内で液体原料が気化して残渣が蓄積されることを防止できる。

【0086】本発明の請求項9記載の液体原料用CVD装置によれば、液体原料が重力に対して順方向に与えられ、気化した液体原料が重力に対して逆方向に送出されるので、気化器内に液体原料の残渣が蓄積されることを防止できる。

【0087】本発明の請求項10記載の液体原料用CVD装置によれば、気化器内部に高温化された微小金属球が充填されているので、液体原料が微小金属球に接触して気化することができる。

【0088】本発明の請求項11記載の液体原料用CVD装置によれば、気化器近傍に、開口断面積調整用バルブを備えたことで、バルブの開閉度を調整して配管の開口面積を変化させることができ、気化器内の圧力を反応室とは独立に保つことができる。

【0089】本発明の請求項12記載の液体原料用CVD装置によれば、ガス拡散板が接触する領域に設けられた冷却手段によって、ガス拡散板を冷却することでガス拡散板の温度を一定に保つことができる。

【0090】本発明の請求項13記載の液体原料用CVD装置によれば、加熱台において、断熱体により発熱体と熱伝導体が保持体に対して断熱されているので、保持体が加熱されることが防止される。

【0091】本発明の請求項14記載の液体原料用CVD装置によれば、排気手段が気体吸着手段を備えているので、排気手段に液体原料および反応性気体が達することを防止することができる。

【0092】本発明の請求項15記載の液体原料用CVD装置によれば、気化器と反応室とが一体構造で形成されているので、気化器から反応室への気化した液体原料の輸送が効率良く行われる。

【0093】本発明の請求項16記載の液体原料用CVD装置によれば、ガス拡散板は気化した液体原料を通過させる原料供給孔と、反応性ガスの供給源に接続された反応性ガス供給孔とを有することで、液体原料と反応性ガスが不必要に混じることを防止できる。

【0094】本発明の請求項17記載の液体原料用CVD装置によれば、加熱台が熱源としてランプヒータを有することで、基板を取り出さずにアニール処理ができる。

【0095】本発明の請求項18記載の液体原料用CVD装置によれば、原料容器中に脱水手段を設けたことにより、液体原料に水分が混入することによる液体原料の劣化を防止することができる。

【0096】本発明の請求項19記載の液体原料を用い

たCVDプロセスによれば、酸化剤としてO<sub>2</sub> 以外にN<sub>2</sub> Oも添加することで、BST膜の膜質を向上することができる。

【0097】本発明の請求項20記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、BST膜の成膜を、段階的に行い、初期膜に対して所定の処理を施すことにより、アモルファス化しやすい初期膜を結晶化でき、BST膜の膜質を向上することができる。

【0098】本発明の請求項21記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、所定の処理として、初期膜形成後、ランプアニール処理を施すことによりアモルファス化しやすい初期膜を結晶化でき、BST膜の膜質を向上することができる。

【0099】本発明の請求項22記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、初期膜としてST膜を形成することにより、BST膜の膜質を向上することができる。

【0100】本発明の請求項23記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、初期膜形成後、O<sub>3</sub> 処理を施すことによりアモルファス化しやすい初期膜を結晶化でき、BST膜の膜質を向上することができる。

【0101】本発明の請求項24記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、初期膜形成後、O<sub>2</sub> プラズマ処理を施すことによりアモルファス化しやすい初期膜を結晶化でき、BST膜の膜質を向上することができる。

【0102】本発明の請求項25記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、基板に機械的研磨を施すことにより、基板上の異物を除去して、膜質を向上することができる。

【0103】本発明の請求項26記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、基板にHFによる洗浄処理を施すことにより、基板上の異物を除去して、膜質を向上することができる。

【0104】本発明の請求項27記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、基板の温度を低温化することで段差被覆性が向上する。

【0105】本発明の請求項28記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、Ti原料である液体状の有機金属化合物の供給を、固体状DPM系有機金属化合物を有機溶剤に溶解した液体原料から供給することにより、BST膜の膜質を向上することができる。

【0106】本発明の請求項29記載のCVD用の液体原料によれば、有機金属化合物の配位子をその一部に含む溶媒を使用することで、液体原料の気化特性を向上することができる。

【0107】本発明の請求項30記載のCVD用の液体原料によれば、溶媒としてテトラヒドロピランを使用したことで、液体原料の気化特性を向上することができる。

【0108】本発明の請求項31記載のCVD用の液体原料によれば、溶媒としてジオキサンを使用したことで、液体原料の気化特性を向上することができる。

【0109】本発明の請求項32記載のCVD用の液体原料によれば、溶媒として無極性分子溶媒を使用することで、液体原料の気化特性を向上することができる。

【0110】

【実施例】

<A. 液体原料用CVD装置の実施例>まず本発明による液体原料用CVD装置の実施例を、図1~図16を用いて説明する。液体原料は固体原料であるSr(DPM)<sub>2</sub>を溶媒であるTHF(テトラヒドロフラン)液に溶解したものであり、TTIP[Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]及びO<sub>2</sub>を使用してチタン酸ストロンチウム[SrTiO<sub>3</sub>]を成膜する例を示す。なお、従来の技術と重複する箇所は適宜その説明を省略する。また、図中においては、バルブ等の配置の前後関係を、便宜的に液体および気体の流れる方向によって区別し、液体および気体の流入する側を上流側、流出する側を下流側と呼称する。

【0111】<A1. 実施例1>

<実施例1の装置構成>図1は、本発明の実施例1による液体原料用CVD装置100を示す概略図である。図1において、密閉され、液体原料(ここでは[Sr(DPM)<sub>2</sub>+THF])が貯蔵された液体原料容器1にはバルブ11および12の一方端から延在する配管が接続され、バルブ11と12の他方端間を接続するようにバルブ10が設けられている。また、密閉され、溶媒(ここではTHF)が貯蔵された溶媒容器18にはバルブ20および21の一方端から延在する配管が接続され、バルブ20の他方端から延在する配管はバルブ12の他方端から延在する配管に共通に接続されている。そして、バルブ20の他方端から延在する配管はバルブ12の他方端から延在する配管にはバルブ19の一方端から延在する配管が共通に接続されている。なお、バルブ19およびバルブ21の他方端には、図示されない窒素(N<sub>2</sub>)ガス供給源が接続され、窒素ガスによる圧力を液体原料容器1および溶媒容器18に加えることで液体原料および溶媒が配管内に送り出される(圧送される)。

【0112】また、バルブ11と12の他方端から延在する配管には、それぞれバルブ11と12を含む液体原料容器1を配管系に接続するための、接続部39と40が設けられている。その他、液体供給手段2以降の構成は図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様なので、重複する説明は省略する。

【0113】<実施例1のCVD装置の動作>次に図1を参照しつつ動作について説明する。通常の成膜においてはあらかじめ気化器3をヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱しておき、マスフローコントローラ9により一定量の希釈用不活性ガスを供給して噴霧ノ

ズル4周辺より希釈ガスを噴出させる。またバルブ11、12、19を開き、バルブ10、13、20、21は閉じておく。次にバルブ13を開き、液体供給手段2より一定量の液体原料[Sr(DPM)<sub>2</sub>+THF]を供給すると、液体原料は噴霧ノズル4の先端のエッチ部で周囲の高速希釈ガス流によっておおまかに微粒化され、気化器3の内壁の広い範囲に分散衝突して瞬時に気化する。

【0114】気化した液体原料は圧力差により気化ガス供給管14を通り反応室5側に輸送され、図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様に、TTIP原料ガスと酸化ガス(O<sub>2</sub>など)を混合し、加熱ステージ6により加熱された成膜基板7表面にCVD反応によるチタン酸ストロンチウム薄膜を形成する。

【0115】液体原料容器1内の液体原料[Sr(DPM)<sub>2</sub>+THF]が減少し交換するときには、まずバルブ11、12、19を閉じ、バルブ13、10、20、21を開けて溶媒容器18から、洗浄のためにTHF液をバルブ20、10、13を介する経路で配管内に流す。THF液をしばらく流し、配管内に残留するSr(DPM)<sub>2</sub>成分を完全に除去した後、バルブ20、21を閉じバルブ19を開けることによりN<sub>2</sub>ガスで配管内をバージする。このとき、残留するSr(DPM)<sub>2</sub>がTHF液に溶けた溶液およびN<sub>2</sub>ガスは、気化ガス供給管14に設けられたバージ配管62を介して真空ポンプ17aより排気される。なお、バージを行う場合には、気化ガス供給管14の反応室5側に設けられたバルブ64を閉じ、真空ポンプ17aと気化ガス供給管14との間に設けられたバルブ63を開いておく。

【0116】このようにして配管内を完全に洗浄した後、接続部39、40において、バルブ11と12を含む液体原料容器1の接続を断って液体原料容器1を取り外す。

【0117】<実施例1の特徴的作用および効果>以上説明したように、本発明の実施例1に係るCVD装置は、配管洗浄用の溶媒容器18を備え、液体原料容器1のバージガス供給口であるバルブ10の前段に溶媒容器18からの洗浄液供給ラインを共通に接続し、洗浄液を流すことで配管内の液および固体成分を完全に除去した後に液体原料容器1を交換することができる。したがって、パーティクルの原因になったり、液体原料容器1の交換後に、新たに液体原料を流したときに配管内に残っていたSr(DPM)<sub>2</sub>が再溶解し溶液濃度が変化(増大)することを防止して、安定な原料供給ができる。

【0118】<A2. 実施例2>

<実施例2の装置構成>図2は、本発明の実施例2による液体原料用CVD装置200を示す概略図である。図2において、液体供給手段2から延在し、バルブ13を介して気化器3の噴霧ノズル4に接続されている配管に



は、バルブ13の下流側に、バルブ22を介して希釈ガス供給管92が分岐接続されている。希釈ガス供給管92の一端はマスフローコントローラ24を介して図示されないN<sub>2</sub>ガス供給源に接続され、マスフローコントローラ24とバルブ22との間の希釈ガス供給管92の周囲には冷却用熱交換器23が設けられている。その他の構成は図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様なので、重複する説明は省略する。

【0119】<実施例2のCVD装置の動作>次に動作について説明する。あらかじめ気化器3をヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱しておき、マスフローコントローラ9及びマスフローコントローラ24により一定量の希釈用不活性ガス（ここではN<sub>2</sub>）を供給し噴霧ノズル4及びその周辺より希釈ガスを噴出する。このとき、バルブ10、11、12、13は閉じられている。

【0120】次にバルブ10を閉じたままでバルブ11、12、13を開けると、液体供給手段2より一定量の液体原料[Sr(DPM)<sub>2</sub>+THF]が、気化器3に向けて送り出される。バルブ13を通過した液体原料は希釈ガス供給管92から供給される希釈ガスと混合され、気化器3に送り込まれる。

【0121】希釈ガスは冷却用熱交換器23により冷却されて与えられるため、液体原料は配管の途中で気化せず、気液混合物として噴霧ノズル4より噴出し、高温に保たれた気化器壁面で気化する。

【0122】気化した液体原料は圧力差により気化ガス供給管14を通り反応室5側に輸送され、図27に示した従来の液体原料用CVD装置と同様に、TTIP原料ガスと酸化ガス(O<sub>2</sub>など)を混合し、加熱ステージ6により加熱された成膜基板7表面にCVD反応によるチタン酸ストロンチウム薄膜を形成する。

【0123】従来のように液体材料を液体のまま気化器まで圧送すると、例えば、液体原料供給量を0.5cc/min、液体供給手段2から気化器3に至る配管内径を2mm、長さを300mmとすると液体原料が気化器3まで到達するのに約1分50秒要するが、本発明によると200cc/minの希釈ガスを供給することによって得られる気液混合物の流速は非常に速くなり、約0.28秒で気化器3に到達する。このため液体原料の流し始め、流し終わりににおける制御性が改善され、また流量を成膜途中で変更した場合にも、気化原料量の調整が容易となる。

【0124】<実施例2の特徴的作用および効果>以上説明したように、本発明の実施例2に係るCVD装置は、液体供給手段2から延在し、バルブ13を介して気化器3の噴霧ノズル4に接続されている配管に、冷却用熱交換器23を有する希釈ガス供給管92をさらに備えているので、冷却された希釈ガスと混合することによって液体原料が配管内で気化することを防止し、かつ、気

液混合状態の液体原料の流速を速め、液体原料の流し始め、流し終わりににおける制御性が改善された。

【0125】<実施例2の変形例>なお上記実施例2では1種類の液体原料による成膜の例について示したが、液体原料が複数であっても実施例2の装置構成を適用できる。複数の液体原料を供給する場合の液体原料用CVD装置200aを図3に示す。

【0126】図3に示す液体原料用CVD装置200aはBST膜の成膜を行うための装置であって、液体原料[Sr(DPM)<sub>2</sub>+THF]および液体原料[Ba(DPM)<sub>2</sub>+THF]は、各々液体原料容器1および1a内に貯蔵され、溶媒であるTHF液は溶媒容器18に貯蔵されている。

【0127】なお、液体原料容器1aと溶媒容器18aに接続される配管およびバルブの構成は図に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様であり、符号が以下に示すように変わっただけなので、詳細な説明は省略する。すなわち、バルブ11がバルブ11aおよび11bに、バルブ12がバルブ12aおよび12bに、液体供給手段2が液体供給手段2aおよび2bに、バルブ13がバルブ13aおよび13bになる。

【0128】噴霧ノズル4に接続されている配管には、バルブ13、13a、13bが接続され、液体原料容器1および1aからはバルブ13および13aを介して、液体原料[Sr(DPM)<sub>2</sub>+THF]および液体原料[Ba(DPM)<sub>2</sub>+THF]が供給され、溶媒容器18bからはTHF液が供給され、希釈ガス(N<sub>2</sub>)と混合される。

【0129】混合の順序は、まず溶媒であるTHF液が希釈ガス(N<sub>2</sub>)と混合され、ついで液体原料[Sr(DPM)<sub>2</sub>+THF]および液体原料[Ba(DPM)<sub>2</sub>+THF]が順に混合される。最初のTHF液との混合で、N<sub>2</sub>ガスに飽和蒸気圧以上のTHF液が添加されているので、液体原料[Sr(DPM)<sub>2</sub>+THF]および液体原料[Ba(DPM)<sub>2</sub>+THF]との混合の際には、THF液が気化することによる個体のBa(DPM)<sub>2</sub>やSr(DPM)<sub>2</sub>の析出は発生しない。

【0130】なお上記実施例2およびその変形例では、従来の液体原料用CVD装置と同様に噴霧ノズル4は、該ノズル4よりも大きな希釈ガス供給管91の中に同軸に配置され、噴霧ノズル4の周辺から希釈ガスを流す構造としたが、希釈ガスを噴霧ノズル4と同一の配管からも供給するため、希釈ガス供給管91およびそれに連なる希釈ガス供給系を省く構成としても良い。

### <A3. 実施例3>

<実施例3の装置構成>図4は、本発明の実施例3による液体原料用CVD装置300を示す概略図である。図4において、気化器3の噴霧ノズル4の直前部分にバルブ13を設け、バルブ13の上流側に、従来からの液体



原料の供給ラインとは別に、バルブ26を介して分岐ラインを設け、その一方端は気化器3と同圧力に保たれた液溜タンク25に接続され、液溜タンク25には真空ポンプ17bが接続されている。その他の構成は図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様なので、重複する説明は省略する。

【0131】＜実施例3のCVD装置の動作＞次に動作について説明する。あらかじめ気化器3をヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱しておき、マスフローコントローラ9により一定量の希釈ガス(N<sub>2</sub>)を供給し噴霧ノズル4の周辺より希釈ガスを噴出する。この状態ではバルブ10、11、12、13、26は閉じておく。

【0132】成膜にあたっては、まず液溜タンク25内を真空ポンプ17bで排気して、気化器3内と同圧力にした後、バルブ26を開き、ついでバルブ11、12を開いて、液体原料容器1から液体供給手段2を介して供給される液体原料を液溜タンク25に排出する。このとき、液体原料は、配管内と液溜タンク25には圧力差があるのでオーバーシュート状態で液溜タンク25に流れ込む。液体供給手段2の液体原料通過量が安定すると、バルブ13を開くと同時にバルブ26を閉じ、気化器3内に液体原料を供給する。圧力が同一に保たれた空間での切り替えのため応答性が遅い液体供給手段2も、液体原料の流量をオーバーシュートさせることなく、気化する液体原料の量を一定に保つことができる。気化した液体原料は圧力差により気化ガス供給管14を通り反応室5側に輸送され、図27に示した従来の液体原料用CVD装置と同様に、TTIP原料ガスと酸化ガス(O<sub>2</sub>など)を混合し、加熱ステージ6により加熱された成膜基板7表面にCVD反応によるチタン酸ストロンチウム薄膜を形成する。

【0133】＜実施例3の特徴的作用および効果＞以上説明したように、この発明の実施例3に係るCVD装置は、気化器の噴霧ノズル直前部に分岐ラインを設け、一方を気化器と同圧力に保たれた液溜タンクに接続し、液の流れ方向を気化器と液溜タンクに切り替えるバルブを設けたため液体供給手段の応答速度に影響されず気化原料を精度良く制御することができるようになった。

#### 【0134】＜A4. 実施例4＞

＜実施例4の装置構成＞図5は、本発明の実施例4による液体原料用CVD400装置を示す概略図である。図5において、液体供給手段2から延在し、バルブ13を介して気化器3の噴霧ノズル4に接続されている配管およびノズルが、高分子材料であるPTFE(Poly Tetra Fluoro Ethylene :以後テフロンと呼称)で一体形成された、テフロン細管27で構成されている。その他の構成は図27に示した従来の液体原料用CVD装置と同様なので、重複する説明は省略する。

【0135】＜実施例4のCVD装置の動作＞次に動作

について説明する。あらかじめ気化器3をヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱しておき、マスフローコントローラ9により一定量の希釈ガス(N<sub>2</sub>)を供給し噴霧ノズル4の周辺より希釈ガスを噴出する。この状態ではバルブ10、11、12、13は閉じておく。

【0136】成膜にあたっては、バルブ10を閉じたままバルブ11、12、13を開けると、液体供給手段2より一定量の液体原料[Sr(DPM)<sub>2</sub>+THF]が、気化器3に向けて送り出される。液体供給手段2から延在し、バルブ13を介して気化器3の噴霧ノズル4に接続されている配管および噴霧ノズル4が熱伝導率の小さいテフロン製細管27で一体物として構成されているので、高温(約250℃)に保っている気化器3からの熱が伝わりにくく、テフロン製細管27は低温(50~100℃)に保たれる。

【0137】このため、テフロン製細管27内においては蒸気圧の高いTHF液でも気化されにくく、内表面は平滑なので、液体原料のSr(DPM)<sub>2</sub>成分が残渣として内表面に付着することが防止され、液体原料の全てが気化器3内に導入される。気化した液体原料は圧力差により気化ガス供給管14を通り反応室5側に輸送され、図27に示した従来の液体原料用CVD装置と同様に、TTIP原料ガスと酸化ガス(O<sub>2</sub>など)を混合し、加熱ステージ6により加熱された成膜基板7表面にCVD反応によるチタン酸ストロンチウム薄膜を形成する。

【0138】＜実施例4の特徴的作用および効果＞以上説明したように、本発明の実施例4に係るCVD装置は、バルブ13を介して気化器3の噴霧ノズル4に接続されている配管および噴霧ノズル4を、熱伝導率の小さいテフロン製細管27で一体物として構成するので、テフロン製細管27の断熱性と、テフロン製細管27内の表面の平滑性により、配管における液体原料の残渣物の発生と付着を防止し、安定した液体原料の供給が実現できる。

#### 【0139】＜A5. 実施例5＞

＜実施例5の装置構成＞図6は、本発明の実施例5による液体原料用CVD装置500を示す概略図である。図6において、液体供給手段2から延在し、バルブ13を介して気化器3の噴霧ノズル4に接続されている配管の気化器3への導入部近傍には、配管の回りに水冷ジャケット28が設けられている。水冷ジャケット28は気化器3から熱伝導により伝わる熱を冷却するためのものであって、配管に密着して設けられている。その他の構成は図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様なので、重複する説明は省略する。

【0140】＜実施例5のCVD装置の動作＞次に動作について説明する。あらかじめ気化器3をヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱しておき、マスフ

ローコントローラ9により一定量の希釈ガス ( $N_2$ ) を供給し噴霧ノズル4の周辺より希釈ガスを噴出する。この状態ではバルブ10、11、12、13は閉じておく。

【0141】成膜にあたっては、バルブ10を閉じたままバルブ11、12、13を開けると、液体供給手段2より一定量の液体原料 [ $Si(DPM)_2 + THF$ ] が、気化器3に向けて送り出される。液体供給手段2から延在し、バルブ13を介して気化器3の噴霧ノズル4に接続されている配管の回りには水冷ジャケット28が設けられており、高温に保たれた気化器3からの熱が熱伝導により配管に伝わることを防止して、管内を流れる液体原料を低温に保つことができる。

【0142】このため蒸気圧の高いTHF液でも気化されにくく、液体原料の  $Si(DPM)_2$  成分が残渣となることが防止され、液体原料の全てが気化器3内に導入される。気化した液体原料は圧力差により気化ガス供給管14を通り反応室5側に輸送され、図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様に、TTIP原料ガスと酸化ガス ( $O_2$  など) を混合し、加熱ステージ6により加熱された成膜基板7表面にCVD反応によるチタン酸ストロンチウム薄膜を形成する。

【0143】＜実施例5の特徴的作用および効果＞以上説明したように、本発明の実施例5に係る液体原料用CVD装置500は、バルブ13を介して気化器3の噴霧ノズル4に接続されている配管の回りに水冷ジャケット28を設けることにより、気化器3からの熱が熱伝導により配管に伝わることを防止して、管内を流れる液体原料を低温に保つことができるので、配管内における液体原料の残渣物の発生を防止し、安定した液体原料の供給を実現できる。

#### 【0144】＜A.6. 実施例6＞

＜実施例6の装置構成＞図7は、本発明の実施例6による液体原料用CVD装置600を示す概略図である。図7において、液体供給手段2から延在し、バルブ13を介して気化器3の噴霧ノズル4に接続されている配管の気化器3への導入部近傍には、オリフィス抵抗を調整できるニードルバルブ29が設けられている。ニードルバルブ29は、バルブ軸の先端が針状になっていて、円錐状の孔へのはまり具合によってオリフィス抵抗が微妙に変化するバルブである。その他の構成は図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様なので、重複する説明は省略する。

【0145】＜実施例6のCVD装置の動作＞次に動作について説明する。あらかじめ気化器3をヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱しておき、マスフローコントローラ9により一定量の希釈ガス ( $N_2$ ) を供給し噴霧ノズル4の周辺より希釈ガスを噴出する。この状態ではバルブ10、11、12、13は閉じておく。

【0146】成膜にあたっては、バルブ10を閉じたままバルブ11、12、13を開けると、液体供給手段2より一定量の液体原料 [ $Si(DPM)_2 + THF$ ] が、気化器3に向けて送り出される。液体供給手段2から延在し、バルブ13を介して気化器3の噴霧ノズル4に接続されている配管の気化器3への導入部近傍にニードルバルブ29が設けられているので、ニードルバルブ29を操作してその開閉度を調整することにより、ニードルバルブ29より上流の配管内の圧力を気化器3内の圧力より高く保つことができる。

【0147】このため蒸気圧の高いTHF液でも気化されにくく、液体原料の  $Si(DPM)_2$  成分が残渣となることが防止され、液体原料の全てが気化器3内に導入される。気化した液体原料は圧力差により気化ガス供給管14を通り反応室5側に輸送され、図に示した従来の液体原料用CVD装置と同様に、TTIP原料ガスと酸化ガス ( $O_2$  など) を混合し、加熱ステージ6により加熱された成膜基板7表面にCVD反応によるチタン酸ストロンチウム薄膜を形成する。

【0148】＜実施例6の特徴的作用および効果＞以上説明したように、本発明の実施例6に係る液体原料用CVD装置600は、バルブ13を介して気化器3の噴霧ノズル4に接続されている配管の気化器3への導入部近傍に設けられたニードルバルブ29の、開閉度を調整することにより、ニードルバルブ29より上流の配管内の圧力を気化器3内の圧力より高く保つことができるので、配管内における液体原料の残渣物の発生を防止し、安定した液体原料の供給を実現できる。

#### 【0149】＜A.7. 実施例7＞

＜実施例7の装置構成＞図8は、本発明の実施例7による液体原料用CVD装置700を示す概略図である。図8において、液体供給手段2から延在する配管はバルブ13を介して気化器3aの噴霧ノズル4aに接続されている。噴霧ノズル4aは、該ノズル4aよりも大きな直径を有する希釈ガス供給管91aの中に同軸に配置され、噴霧ノズル4aおよび希釈ガス供給管91aは、気化器3aの鉛直下方向（重力に対して順方向）に液体原料および希釈ガスが噴出されるように配置され、気化ガス供給管14aは気化器3aの鉛直上方向（重力に対して逆方向）に気化原料が送出されるように配置されている。その他の構成は図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様なので、重複する説明は省略する。

【0150】＜実施例7のCVD装置の動作＞次に動作について説明する。あらかじめ気化器3aをヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱しておき、マスフローコントローラ9により一定量の希釈ガス ( $N_2$ ) を供給し噴霧ノズル4aの周辺より希釈ガスを噴出する。この状態ではバルブ10、11、12、13は閉じておく。

【0151】成膜にあたっては、バルブ10を閉じたままバルブ11、12、13を開けると、液体供給手段2より一定量の液体原料[ $\text{Sr}(\text{DPM})_2 + \text{THF}$ ]が、気化器3aに向けて送り出される。気化器3aに到達した液体原料は、噴霧ノズル4aの先端で周囲に流れる高速の希釈ガス流によっておおまかに微粒化され、気化器3a内に広がりながら落下し、気化器3aの内壁の広い範囲に分散衝突して瞬時に気化する。気化した液体原料は圧力差により気化ガス供給管14aを通り反応室5側に輸送される。

【0152】このように、噴霧ノズル4aおよび希釈ガス供給管91aは、気化器3aの鉛直下方向（重力に対して順方向）に液体原料および希釈ガスが噴出されるように配置されているので、微粒化された液体原料は自重による落下と相まって鉛直下方向（重力に対して順方向）の速度成分を有することになる。

【0153】一方、気化ガス供給管14aは気化器3aの鉛直上方向（重力に対して逆方向）に気化原料が送出されるように配置されているので、液体原料が気化されなかった場合でも、ミスト状態の液体原料が反応室5に輸送されることが防止される。気化した液体原料は圧力差により気化ガス供給管14aを通り反応室5側に輸送され、図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様に、TTIP原料ガスと酸化ガス( $\text{O}_2$ など)を混合し、加熱ステージ6により加熱された成膜基板7表面にCVD反応によるチタン酸ストロンチウム薄膜を形成する。

【0154】＜実施例7の特徴的作用および効果＞以上説明したように、本発明の実施例7に係る液体原料用CVD装置700は、液体原料および希釈ガスが気化器3aの鉛直下方向（重力に対して順方向）に噴出されるように噴霧ノズル4aおよび希釈ガス供給管91aが配置され、気化原料が気化器3aの鉛直上方向（重力に対して逆方向）に送出されるように気化ガス供給管14aが配置されているので、ミスト状態の液体原料が反応室5に輸送されることが防止される。

#### 【0155】＜A8. 実施例8＞

＜実施例8の装置構成＞図9は、本発明の実施例7による液体原料用CVD装置800を示す概略図である。図9において、気化器3と反応室5を接続する気化ガス供給管14には、気化器3の近傍に気化ガス供給管14の開口面積を変化させてコンダクタンスを変え、気化器3から反応室5に輸送される気化原料を含む気体の流量を調整して、気化器3と反応室5の内部圧力を各々独立に保つためのコンダクタンスバルブ30が設けられている。また、気化器3には内部圧力を計測し、その計測値を電気的信号に変換し、圧力信号として出力する圧力計34が設けられている。

【0156】コンダクタンスバルブ30は、気化ガス供給管14の開口面積を変化させることができればよく、

そのためには種々の構成をとることができるが、ここでは以下の構成を一例として示す。すなわち、コンダクタンスバルブ30は気化ガス供給管14の開口面に応じた大きさの開閉板31と、開閉板31に接続され、開閉板31を気化ガス供給管14の開口面の径方向に駆動する駆動軸32と、駆動軸32を動作させる駆動源33とを有し、開閉板31が気化ガス供給管14の開口面を塞ぐように径方向に駆動することで、気化ガス供給管14の開口面積を変える構成となっている。ここで、開閉板31には気化器3により高温化された気化原料を含む気体が接触するので、少なくとも該気体と同程度の高温状態になる。一方、駆動源33は電気および電子部品を有しているので、高温状態になることを防ぐ必要があり、そのため、駆動軸32は断熱構造あるいは冷却機構を有している。その他の構成は図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様なので、重複する説明は省略する。

【0157】＜実施例8のCVD装置の動作＞次に動作について説明する。あらかじめ気化器3をヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱しておき、マスフローコントローラ9により一定量の希釈ガス( $\text{N}_2$ )を供給し噴霧ノズル4の周辺より希釈ガスを噴出する。この状態ではバルブ10、11、12、13は閉じておく。

【0158】成膜にあたっては、バルブ10を閉じたままバルブ11、12、13を開けると、液体供給手段2より一定量の液体原料[ $\text{Sr}(\text{DPM})_2 + \text{THF}$ ]が、気化器3に向けて送り出される。気化器3に到達した液体原料は、噴霧ノズル4の先端で周囲に流れる高速の希釈ガス流によっておおまかに微粒化され、気化器3の内壁の広い範囲に分散衝突して瞬時に気化する。このとき気化器3内の圧力は圧力計34により測定される。

【0159】通常、コンダクタンスバルブ30を備えていない場合、あるいはコンダクタンスバルブ30動作させない場合には、気化器3の内部圧力は反応室5の内部圧力に連動して変化する。CVD法による成膜においては反応室5内の圧力は重要なパラメータの一つであって、成膜の過程において反応室5内の圧力を様々に変化させる場合がある。一方、液体原料の気化特性は気化器3の内部圧力に大きく影響され、反応室5の内部圧力に連動して気化器3の内部圧力が変化した場合には、液体原料の気化量が減少したり、逆に気化器3の内壁に気化せずに付着していた液体原料の残渣が再気化して液体原料の気化量が増加するなどして、気化原料が反応室5に安定に供給されなくなる。

【0160】ここで、反応室5内の圧力の変更は、真空ポンプ17の前段に設けられたバルブ65の開閉度を変更することによって行われる。従って、バルブ65を開度を大きくして（すなわち排気量を増して）反応室5の内部圧力を低圧にする場合には、気化器3から気化原料

を含む気体が輸送されすぎないように、コンダクタンスバルブ30の開閉板31を気化ガス供給管14の開口面を閉じるように駆動させて、気化ガス供給管14の開口面積を小さくし、反応室5に輸送される気化原料を含む気体の流量を減少させ、気化器3の内部圧力を一定に保つようにする。

【0161】また逆にバルブ65を開度を小さくして（すなわち排気量を減じて）反応室5の内部圧力を高圧にする場合には、気化器3から気化原料を含む気体の輸送を促進するために、コンダクタンスバルブ30の開閉板31を気化ガス供給管14の開口面を開くように駆動させて、気化ガス供給管14の開口面積を大きくし、反応室5に輸送される気化原料を含む気体の流量を増加させ、気化器3の内部圧力を一定に保つようにする。ただし、反応室5の内部圧力を気化器3の内部圧力よりも高くすることはなく、気化原料は必ず気化器3から反応室5に向かって流れる。

【0162】また、コンダクタンスバルブ30の開閉は、気化器3に設けた圧力計34が圧力の変化を測定して出力する圧力信号に基づいて制御されるが、そのための制御機構などは本発明とは関係が薄いので詳細説明は省略する。

【0163】このように一定圧力下で安定して気化された液体原料は、圧力差により気化ガス供給管14を通り反応室5側に輸送され、図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様に、TTIP原料ガスと酸化ガス（O<sub>2</sub> など）を混合し、加熱ステージ6により加熱された成膜基板7表面にCVD反応によるチタン酸ストロンチウム薄膜を形成する。

【0164】＜実施例8の特徴的作用および効果＞以上説明したように、本発明の実施例8に係る液体原料用CVD装置800は、気化器3と反応室5を接続する気化ガス供給管14にコンダクタンスバルブ30を備えているので、気化ガス供給管14の開口面積を変化させてコンダクタンスを変え、気化器3から反応室5に輸送される気化原料を含む気体の流量を調整して、気化器3と反応室5の内部圧力を各々独立に保つことができ、安定した気化原料の供給ができる。

【0165】＜A9. 実施例9＞

＜実施例9の装置構成＞図10は、本発明の実施例9による液体原料用CVD装置900を示す概略図である。図10において、気化器3bの内部には微小金属球35が充填されている。気化器3bには加熱のためのヒーター8bが設けられ、液体供給手段2から延在する配管はバルブ13を介して気化器3の噴霧ノズル4bに接続され、噴霧ノズル4bが設けられた面に対向する面には、噴霧ノズル4bとは鉛直方向の異なる位置に気化原料を輸送する気化ガス供給管14bが接続されている。

【0166】気化器3bの鉛直上方向（重力に対して逆方向）および鉛直下方向（重力に対して順方向）には微

小金属球35の導入および排出のための導入バルブ37および排出バルブ36が設けられている。これらのバルブは、広い開口面積を与え、微小金属球35によりバルブの開閉動作が阻害されにくい構造であることが必要であり、そのためにはボールバルブが望ましい。ボールバルブは導通路を金属球が塞ぐことで、気体あるいは液体の導通を妨げるバルブであって、金属球には貫通孔が設けられ、金属球を回転させて、貫通孔と導通路とが同軸になるようにすることで、気体あるいは液体を導通させることができる。その他の構成は、図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様なので、重複する説明は省略する。

【0167】＜実施例9のCVD装置の動作＞次に動作について説明する。あらかじめ気化器3bおよび内部の微小金属球35をヒーター8bにより250℃程度の所定温度まで加熱し、マスフローコントローラ9により一定量の希釈ガス（N<sub>2</sub>）を供給し噴霧ノズル4の周辺より希釈ガスを噴出する。この状態ではバルブ10、11、12、13は閉じておく。

【0168】成膜にあたっては、バルブ10を閉じたままバルブ11、12、13を開けると、液体供給手段2より一定量の液体原料〔Sr（DPM）<sub>2</sub> + THF〕が、気化器3に向けて送り出される。気化器3に到達した液体原料は、噴霧ノズル4bの先端で周囲に流れる高速の希釈ガス流によっておおまかに微粒化され、微小金属球35の表面に接触して気化する。

【0169】β-ジケトン系のDPM化合物はTHF液に溶解して溶液化しても、原料の種類や製造方法によっては完全気化できずに一部残渣を生じることもあり、しばらく成膜を続けると残渣が蓄積し気化特性が変わったりパーティクルの原因になる。このため定期的に排出バルブ36を開けて残渣物が付着した微小金属球35を排出し、次に排出バルブ36を閉めた後、導入バルブ37を開けて新しい微小金属球を気化器3b内に充填する。このようにして気化器3b内の気化残渣を常に一定量以下に保つことができる。

【0170】このように気化器3bで気化された液体原料は、圧力差により気化ガス供給管14を通り反応室5側に輸送され、図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様に、TTIP原料ガスと酸化ガス（O<sub>2</sub> など）を混合し、加熱ステージ6により加熱された成膜基板7表面にCVD反応によるチタン酸ストロンチウム薄膜を形成する。

【0171】＜実施例9の特徴的作用および効果＞以上説明したように、本発明の実施例9に係る液体原料用CVD装置900は、気化器3b内には微小金属球35が充填されており、微粒化された液体原料は微小金属球35の表面に接触して気化する。微粒化された液体原料が気化せずに、残渣となって微小金属球35に付着した場合、排出バルブ36と導入バルブ37を操作して微小

金属球35の入れ換えを行うことにより、気化器3b内の気化残渣を常に一定量以下に保つことができ、安定に気化原料を供給できる。

【0172】なお残渣の付着した微小金属球35は、酸などを用いて洗浄することで繰り返して使用することができる。また洗浄の際に物理的振動を与えて金属球が相互にこすれ合うようにすれば効率よく付着残渣を除去できる。

#### 【0173】＜A10. 実施例10＞

＜実施例10の装置構成＞図11は、本発明の実施例10による液体原料用CVD装置1000を示す概略図である。図11において、反応室5a内部には気化ガス供給管14および導入管51の接続口を取り囲むようにガス拡散板15aが設けられ、ガス拡散板15aを支持する支持枠は、気化ガス供給管14および導入管51の接続口が設けられた内壁面に脱着可能なように接続されている。反応室5aのガス拡散板15aの支持枠が接続される部分の近傍に、冷却機構38が設けられている。

【0174】また、ガス拡散板15aは熱伝導率の良い材質を用いて形成され、その厚みは、図27に示した従来の液体原料用CVD装置のガス拡散板15より厚く形成されている。その他の構成は図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様なので、重複する説明は省略する。

【0175】＜実施例10のCVD装置の動作＞次に動作について説明する。あらかじめ気化器3をヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱し、マスフローコントローラ9により一定量の希釈ガス(N<sub>2</sub>)を供給し噴霧ノズル4の周辺より希釈ガスを噴出する。この状態ではバルブ10、11、12、13は閉じておく。

【0176】成膜にあたっては、バルブ10を閉じたままでバルブ11、12、13を開けると、液体供給手段2より一定量の液体原料[Sr(DPM)<sub>2</sub>+THF]が、気化器3に向けて送り出される。気化器3に到達した液体原料は、噴霧ノズル4の先端で周囲に流れる高速の希釈ガス流によっておおまかに微粒化され、気化する。気化された液体原料は、圧力差により気化ガス供給管14を通り反応室5a側に輸送され、図示しないバブリング装置により気化したTTIP原料ガスと酸化ガス(O<sub>2</sub>など)が導入管51を介して与えられ、気化した液体原料と混合される。混合ガスは、ガス拡散板15aで均一流速に分散され、一定圧力に保たれた反応室5a内に拡散される。

【0177】拡散された混合ガスは、加熱ステージ6により加熱された成膜基板7表面に接触してCVD反応によるチタン酸ストロンチウム薄膜を形成する。なお薄膜形成に寄与しなかった混合ガスは、排気ライン16より真空ポンプ17を介して外部に排出される。

【0178】このとき成膜基板温度の表面は500～700℃であるが、反応室5aの内壁に冷却機構38を

設け、ガス拡散板15aの支持枠を、冷却機構38の近傍に接続することにより、ガス拡散板15aが加熱ステージ6から受けた熱を効率よく冷却機構38に伝えることができ、ガス拡散板15aの温度上昇を抑制することができる。このため反応性の良い混合ガスにおいてもガス拡散板15aの拡散口15hでトラップされることが防止され、安定してチタン酸ストロンチウム薄膜を形成することができる。

【0179】また、ガス拡散板15aの脱着が可能のため、ガス拡散板15aに付着した反応生成物の除去が容易にできる。

【0180】＜実施例10の特徴的作用および効果＞以上説明したように、本発明の実施例10に係る液体原料用CVD装置1000は、ガス拡散板15aを冷却して加熱ステージ6からの熱による温度上昇を抑制することができるので、混合ガスを効率よくウエハに供給し、安定した成膜を実現できる。

#### 【0181】＜A11. 実施例11＞

＜実施例11の装置構成＞図12は、本発明の実施例11による液体原料用CVD装置1100を示す概略図である。図12において、反応室5内にはガス拡散板15の拡散口が設けられた面に対向して加熱ステージ6aが設けられ、該加熱ステージ6a上にはシリコン等の成膜基板7が記載置されている。加熱ステージ6aは図27に示した従来の加熱ステージ6と異なり、断熱構造を有している。その他の構成は図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様なので、重複する説明は省略する。

【0182】加熱ステージ6aの拡大断面図を図13に示す。図13において、成膜基板7を保持し、発熱体としての機能を有するウエハサセプタ42と、ウエハサセプタ42に接触し、ウエハサセプタ42を加熱するヒーター41が設けられている。ウエハサセプタ42とヒーター41は、ウエハサセプタ42の成膜基板7の保持面以外は断熱体45によって囲まれている。

【0183】断熱体45は断熱効果の高いSiO<sub>2</sub>あるいはセラミックスで形成するか、あるいは、ウエハサセプタ42とヒーター41を取り囲むように、内部が真空空間である構造となるような金属板で形成されていてもよい。

【0184】断熱体45に取り囲まれたウエハサセプタ42およびヒーター41は、アルミニウムなどの熱伝導性に優れた材質で形成されたヒーターカバー43内に収容されている。ヒーターカバー43には、ヒーター41から伝わる熱による温度上昇を抑制するために、冷却液を循環する冷却液用通路44がヒーターカバー43の壁面内部に設けられている。

【0185】図13では冷却液用通路44はヒーターカバー43の壁面内部に設けた例を示したが、ヒーターカバー43の壁面外側に金属管を接合して冷却液用通路4

4を形成しても良い。

【0186】＜実施例11のCVD装置の動作＞次に動作について説明する。成膜時にヒーター41の温度を500～700℃設定する。この時、ヒーター41からヒーターカバー43への熱伝導は断熱体45により大半が妨げられる。またヒーターカバー43は熱伝導性に優れ、冷却液用通路44に冷却液が流れているため、ヒーター41から断熱体45を介して伝わる熱による温度上昇は抑制され、ヒーターカバー43の温度は200～250℃の範囲に維持できる。このため、反応室5に露出するヒーターカバー43の表面には、原料であるSr(DPM)<sub>2</sub>が凝縮されることも、またBST膜が形成されることもないので、長時間連続運転により堆積したこれらの生成物が、徐々に剥離して、反応室5内にパーティクルが発生するという問題は解決される。

【0187】＜実施例11の特徴的作用および効果＞以上説明したように、本発明の実施例11に係る液体原料用CVD装置1100は、反応室5内の加熱ステージ6aにおいて、ヒーター41からヒーターカバー43に与えられる熱を断熱し、ヒーターカバー43を冷却することにより、ヒーター41から伝わる熱による温度上昇は抑制され、ヒーターカバー43の温度は200～250℃の範囲に維持できる。よって、反応室5に露出するヒーターカバー43の表面には、Sr(DPM)<sub>2</sub>やBST膜などの生成物が形成されず、長時間連続運転を行っても、これらの生成物に起因するパーティクルの発生が抑制され、安定した成膜を実現できる。

【0188】＜A12. 実施例12の装置構成＞図14は、本発明の実施例12による液体原料用CVD装置1200の反応室5および真空ポンプ17を含む排気系を示す概略図である。図14において、反応室5に接続される排気系には、バルブ65と真空ポンプ17の間に、冷却用熱交換器47を備えたゴールドトラップ48が設けられている。

【0189】ゴールドトラップ48は、真空ポンプ17による排気を妨げないように構成され、その内表面は冷却用熱交換器47によって常に室温程度に保たれている。また、ゴールドトラップ48は、接続部60および61によりバルブ65および真空ポンプ17に接続され、排気ラインからの脱着が可能である。

【0190】＜実施例12のCVD装置の動作＞次に動作について説明する。反応室5で形成されたBSTなどの反応生成物51や成膜に寄与しなかった気体原料などの蒸気52は排気系に流入する。ここで、反応室5および排気ラインならびにバルブ65の内面はヒータ6からの熱により200～250℃に維持されており、反応生成物51および気体原料52の凝縮は起きない。これに対しゴールドトラップ48の内面は冷却用熱交換器47により室温程度に冷却されているので、反応生成物51および気体原料52がゴールドトラップ48内を通過

する際に内面に接触して凝縮し、凝縮体53が形成される。このため、反応生成物51と気体原料52が真空ポンプ内17に達しないので真空ポンプ17などの排気能力の低下が抑制され、使用可能時間の低減を防止することができる。

【0191】また、凝縮体53が蓄積された場合は、バルブ65を閉じて、接続部60および61にてゴールドトラップ48を外して、交換あるいは洗浄することができる。

10 【0192】＜実施例12の特徴的作用および効果＞以上説明したように、本発明の実施例12に係る液体原料用CVD装置1200は、反応室5に接続される排気系において、ゴールドトラップ48を設けることにより、反応生成物51および気体原料52が反応室から真空ポンプ17等に流入するのを防ぐことができ、真空ポンプ17などの排気能力の低下が抑制され、使用可能時間の低減を防止することができる。

【0193】＜A13. 実施例13＞

＜実施例13の装置構成＞図1～図14に示した実施例1～実施例12の液体原料用CVD装置では、反応室5と気化器3が独立に設けられた装置について説明したが、本実施例では反応室と気化器が一体となった液体原料用CVD装置について説明する。

【0194】図15は、本発明の実施例13による液体原料用CVD装置1300を示す概略図である。図15において、反応室105の下部(図15に對面して下側)には気化器103が反応室105に一体となって設けられている。

30 【0195】気化器103には、密閉され、液体原料(ここでは[Sr(DPM)<sub>2</sub> + THF])が貯蔵された液体原料容器101が接続されている。その接続関係を以下に説明する。

40 【0196】液体原料容器101には、バルブ111および112の一方端から延在する配管が接続され、バルブ111と112の他方端間を接続するようにバルブ110が設けられている。また、バルブ111の他方端には、液体マスフローコントローラや定量ポンプなどの液体供給手段102が接続され、液体供給手段102から延在する配管はバルブ113を介して気化器103の噴霧ノズル104に接続されている。また、バルブ112の他方端は図示されない窒素(N<sub>2</sub>)ガス供給源に接続されている。なお、液体原料容器101aには[Ba(DPM)<sub>2</sub> + THF]などが貯蔵されるが、その周辺構成は液体原料容器101と同様なので説明は省略する。

50 【0197】液体供給手段102から延在しバルブ113を介して気化器103の噴霧ノズル104に接続されている配管のバルブ13の下流側に、バルブ122を介して希釈ガス供給管192が分岐接続されている。希釈ガス供給管191の一端はマスフローコントローラ12

4を介して図示されないN<sub>2</sub> ガス供給源に接続されている。噴霧ノズル104は、該ノズル104よりも大きな直径を有する希釈ガス供給管191の中に同軸に配置され、希釈ガス供給管191の一端はマスフローコントローラ109に接続され、マスフローコントローラ109は図示されないN<sub>2</sub> ガス供給源に接続されている。また、気化器103には、図示しないバブリング装置により気化したTTIP原料と酸化ガス(O<sub>2</sub> など)を供給する導入管151が接続されている。また、気化器103には気化器加熱ヒーター108が設けられている。一方、気化器103と反応室105の接続部近傍の気化器103の壁面内部には、冷却機構138が設けられている。これは、後に説明する第1および第2整流板154および155と、ガス拡散板115の温度を一定に保つためのものである。

【0198】反応室105内部に面した気化器103の開口部には、気化器103側から順に、第1整流板154および第2整流板155が設けられている。第1整流板154および第2整流板155は気化器103で気化されずに残渣となった原料が、反応室105に侵入することを防ぐために設けられ、第1整流板154は中央部に円口を有しているが、円口の端部は気化器103内部に向かって折り曲げられ、噴霧ノズル104からの立体角を小さくして、噴霧ノズル104から噴出され、微粒化された液体原料が気化しない状態で反応室105に侵入することを防止している。

【0199】第2整流板155の断面形状はコの字形であって、気化器103の開口部から反応室105内部に向かってやや突出して開口部を覆うように設けられている。第2整流板155の上面および側面には複数の貫通口が形成され、気化器103で気化された気化原料を反応室105内に供給することができる。

【0200】反応室105内部には、第2整流板155を覆うようにガス拡散板115が設けられている。ガス拡散板115の成膜基板107に平行な面には、気化原料のガス流を均一に分散して、成膜基板107表面に供給するための拡散口156および157が各々複数設けられ、このうち、拡散口157はオゾン(O<sub>3</sub>)やN<sub>2</sub>O等の反応性の高い酸化ガスの供給配管158に連結されている。また、ガス拡散板115は温度分布を均一にするためアルミニウム等の熱伝導性に優れた金属で構成されている。

【0201】成膜基板107は石英ガラス製のウエハサセプター142に保持される。ウエハサセプター142は、反応室105内のより上部に設けられた支持板190に空間を保って固定されている。支持板190とウエハサセプター142との間には、支持板190から順に複数の反射板160が設けられ、各々の反射板160に対応して赤外線ランプヒーター159が設けられている。支持板190は反応室105に接続される排気系による

排気を妨げない構造となっている。排気系は、排気ライン116にゲートバルブ146と真空ポンプ117とを備えている。

【0202】また、反応室105の表面には反応室加熱ヒーター161が設けられ、反応室105の壁面の温度の調節が可能である。

【0203】＜実施例13のCVD装置の動作＞次に動作について説明する。まず、基板107を石英ガラス製ウエハサセプター142に固定する。続いて赤外線ランプヒーター159、反応室加熱ヒーター161、気化器加熱ヒーター108に通電し、気化器103および反応室105の内壁面やガス拡散板115を所定の温度まで加熱した後、反応ガス(ここでは酸素等の酸化剤)を配管151から供給し、マスフローコントローラ109及びマスフローコントローラ124により一定量の希釈用ガス(ここではN<sub>2</sub>)を供給し噴霧ノズル104およびその周辺より希釈ガスを噴出する。この状態ではバルブ110、111、112、113は閉じておく。

【0204】赤外線ランプヒーター159により成膜基板107を成膜温度まで加熱した後、バルブ110を閉じたままバルブ111、112、113を開けると、液体供給手段102より一定量の液体原料[Sr(DPM)<sub>2</sub>+THF]が、気化器103に向けて送り出される。気化器103に到達した液体原料は、噴霧ノズル104の先端で周囲に流れる高速の希釈ガス流によっておおまかに微粒化され、気化器103の内壁の広い範囲に分散衝突して瞬時に気化し、配管151から供給された酸化剤やTTIPと混合する。混合ガスは第1、第2整流板154、155で更に混合され均一化されて放出される。放出された混合ガスはガス拡散板115の拡散孔156を通過して、等流速で成膜基板107に向かって供給される。供給された混合ガスは成膜基板107の表面上あるいは表面近傍で分解し、成膜基板107上に均一な厚さの薄膜を形成し、残余の分解ガスや反応生成物は排気ライン116を経て反応室外へ排気される。

【0205】成膜の過程において、ガス拡散板115の拡散口157からオゾン(O<sub>3</sub>)やN<sub>2</sub>O等の反応性の高い酸化ガスを間欠的に供給することにより、成膜基板107上に堆積したSTO膜表面の酸化が促進される。

【0206】また、成膜中に定期的に赤外線ランプヒーター159の出力を増大させ、成膜基板107の温度を700℃近くまで加熱することにより、ST膜の結晶化を促進するアニール効果を得ることができる。

【0207】さらに、気化器103と反応室105の接続部近傍の気化器103の壁面内部に冷却機構138を設けることで、第1および第2整流板154および155と、ガス拡散板115の温度が一定に保たれるので、第2整流板155の貫通口やガス拡散板115の拡散口に反応生成物が形成されて、混合ガスの供給が阻害されることを防止できる。



【0208】＜実施例13の特徴的作用および効果＞以上説明したように、本発明の実施例13に係るCVD装置1300は、気化器103が反応室105に一体となって設けられているので、気化器103と反応室105を接続する気化原料輸送用の配管が不要になり、それに伴って該配管を高温に保つ機構が不要となる。

【0209】また、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の酸化物系高誘電率薄膜をオゾンなどの酸化ガスで酸化処理を行う場合に、酸化ガスと原料ガスの混合をガス拡散板115の内側で行わず、ガス拡散板115の拡散口157に連結した供給配管158から酸化ガスを供給し、成膜基板107上で酸化ガスと原料ガスの混合を行うので、酸化ガスと原料ガスの混合に伴う発塵が抑制される。

【0210】さらに、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の酸化物系高誘電率薄膜にアニール処理を施して結晶性を向上させる場合に、成膜中に定期的に赤外線ランプヒーター159の出力を増大させ、成膜基板107の温度を高めることができるので、成膜基板107を取り出して高温処理チャンバに入れ換える工程が不要になり、成膜基板107が大気に曝されてCO<sub>2</sub>と結合し炭酸バリウムを形成するという問題が解消される。

【0211】＜A14. 実施例14＞

＜実施例14の装置構成＞図16は、本発明の実施例14による液体原料用CVD装置1400の液体原料容器1cおよびその周辺の構成を示す断面図である。なお、液体原料用CVD装置1400のその他の構成は図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様なので、同様部分の図は省略する。

【0212】図16において、液体原料84が貯蔵された液体原料容器1cは、液体原料84を収容する容器本体87と、容器本体87を密閉する容器蓋86とで構成され、容器本体87と容器蓋86との間には密閉のためのシール材82が設けられている。容器本体87と容器蓋86は固定ネジ83などの固定手段によって、シール材82を圧迫するように固定される。

【0213】容器蓋86には、バルブ11cおよび12cの一方端から延在する配管P11およびP12が容器蓋86を貫通するように接続され、配管P11およびP12の少なくとも一方は液体原料84内に達している。また、バルブ11cおよび12cの各々の他方端には、継手39cおよび40cが設けられている。容器本体87内には液体原料84に混入した水分を吸着するための脱水剤85が備えられている。ここで、脱水剤85には、例えばモレキュラーシーブ入りのトラップバックG084033（日本ミリボアリミテッド）などが使用される。

【0214】以上説明した液体原料容器1cの構成は、図1～図15を用いて説明した液体原料用CVD装置の実施例1～実施例13に示した液体原料容器1、1a、

1b、101、101aに共通な構成であって、バルブ11cおよび12cと継手39cおよび40cの参照符号が変わっているだけである。また、その他の構成は図27に示した従来の液体原料用CVD装置2000と同様なので、重複する説明は省略する。

【0215】＜実施例14のCVD装置の動作＞実施例14のCVD装置の動作として、液体原料容器1cの使用法について説明する。原料充填作業は水分濃度0.5 PPM以下の高純度N<sub>2</sub>によりガス置換を行った真空グローブボックス中で行う。予め容器部品は真空状態で加熱乾燥する。冷却後、水分濃度10 PPM以下に脱水した液体原料84と脱水剤85を容器本体87に充填したのち、容器蓋86を固定ネジ83を用いてシール材82を介して容器本体87に固定する。継手39cおよび40cはキャップをかぶせられ、バルブ11cおよび12cも閉じており、気密は保たれる。原料容器1cは、CVD装置に継手39cおよび40cを介して接続される。

【0216】このように準備された原料容器1c中には、液体原料84をCVD装置に供給するための圧送ガスや、原料容器1cのリークにより徐々に水分が侵入する。このような水分を脱水剤85が吸着し、BaおよびSrなどのDPM化合物に水分が混入することによる劣化を抑制する。

【0217】＜実施例14の特徴的作用および効果＞この原料容器1cを用いて、Ba（DPM）<sub>2</sub>のTHF溶液（0.1 mol/l）の気化実験を1か月間に渡り30回行ったところ、Ba（DPM）<sub>2</sub>のTHF溶液の気化不順によるBa（DPM）<sub>2</sub>の残渣の発生は特に見られず良好な気化特性を示した。

【0218】＜B. 液体原料を用いたCVDプロセスの実施例＞次に本発明による液体原料を用いたCVDプロセスの実施例を、図17～図26を用いて説明する。まず、固体のSr（DPM）<sub>2</sub>をTHFに溶解した液体原料および固体のBa（DPM）<sub>2</sub>をTHFに溶解した液体原料と、Tiの原料であるTTIP [Ti(0-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]をバブリングにより気化させたTi気化原料とを混合して原料ガスとし、さらにO<sub>2</sub>を加えて反応させ、基板上にバリウムチタン酸ストロンチウム（Ba、Sr）TiO<sub>3</sub>膜（以後BST膜と略記）を成膜する例を示す。

【0219】また、段階的成膜を行ってアモルファス化しやすいBST膜の形成初期部分の結晶性を向上させ、BST膜全体の電気特性を向上させる例を示す。

【0220】さらに、成膜基板温度の低温化やTi原料としてBa、Srと同じDPM系原料を使用することによって段差被覆性の向上を図った例を示す。

【0221】なお、本発明のCVDプロセスを実施するための液体原料用CVD装置としては、実施例1～実施例14にて説明した本発明の液体原料用CVD装置10



0～1400を用いることもできるが、説明を簡単化するため、図28に示した従来の液体原料用CVD装置3000を用いる。なお、本発明のCVDプロセスにおいては、成膜時に酸化剤としてO<sub>2</sub> 以外にN<sub>2</sub> Oを添加するので、図28に示した液体原料用CVD装置3000には、O<sub>2</sub> 以外にN<sub>2</sub> Oを供給する機構が付加されている。

【0222】＜B1. 実施例15＞図17は本発明の実施例15のCVDプロセスにより形成されたBST膜の断面図である。図17において、従来と同様のSi基板L1の上にSiO<sub>2</sub> 層L2、下部Pt電極層L3が順に形成された基板の、下部Pt電極L3の上にN<sub>2</sub> Oを添加して成膜されたBST膜L4が形成されている。

【0223】なお、下部Pt電極L3の上にBST膜L4を形成する前に、下部Pt電極L3の表面の異物を除去し、異物のために生じる部分的な電気ショートを防ぐために、下部Pt電極L3の表面に機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing）を施すか、あるいは、機械\*

\*的研磨の代わりにHF（フッ酸）洗浄を施す。

【0224】＜実施例15のCVDプロセスの実験例＞従来のCVDプロセスにおけるO<sub>2</sub> の添加量が流量換算（以後O<sub>2</sub> 流量と呼称）で6slmの場合と、本発明のCVDプロセスの実施例として、O<sub>2</sub> 流量4slm以外にN<sub>2</sub> Oの添加量が流量換算（以後N<sub>2</sub> O流量と呼称）で2slmである場合の2条件について、反応室5の内部圧力10Torr、加熱ステージの設定温度を650℃として、液体原料流量及び成膜時間をコントロールして、BST膜の組成比（Ba+Sr）/Ti=1.0、膜厚1000オングストローム、成膜速度50オングストローム/minで20分間の成膜を行ない、得られたBST膜の酸化膜換算膜厚及び直流電圧1.65V印加時のリーク電流密度をそれぞれ測定した。その結果を実験例1として表1に示す。

【0225】

【表1】

実験例 番号	酸化剤流量 (slm)	誘電容量 (nF)	誘電正接	換算膜厚 (nm)	比誘電率	リーク電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )
1	O <sub>2</sub> : 6	110	0.04	0.35	887	1×10 <sup>-6</sup>
	O <sub>2</sub> : 4, N <sub>2</sub> : 2	112	0.02	0.34	827	2×10 <sup>-6</sup>

【0226】測定は面内9点で同様に計測を行ない、その平均値を表1に示す。従来のCVDプロセスにおいては、O<sub>2</sub> 流量が6slmの場合、誘電正接0.04、酸化膜換算膜厚0.35nm、リーク電流密度1×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> であるのに対して、N<sub>2</sub> Oを添加した場合、誘電正接0.02、酸化膜換算膜厚0.34nm、リーク電流密度2×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> であった。

【0227】＜実験例の結果考察＞表1から明らかなように、N<sub>2</sub> Oを添加した方が誘電正接、酸化膜換算膜厚等減少し、電気特性が向上していることがわかる。また、N<sub>2</sub> Oを添加しないBST膜とN<sub>2</sub> Oを添加したBST膜の構造をX線回折により調べたところ、共にBST結晶の(100)面、(110)面、(111)面の存在を示すピーク波形が観察され、ペロブスカイト構造を有するBST膜が形成されていることがわかった。

【0228】更に、不純物としてわずかに含まれるBaCO<sub>3</sub> の(111)面のピーク波形は、N<sub>2</sub> Oを添加したBST膜の方がピーク強度が小さいことがわかった。このことから、N<sub>2</sub> Oを添加することによって不純物を除去する効果があることがわかった。

【0229】以上説明した実験例1の結果より、N<sub>2</sub> Oを添加する本発明のCVDプロセスにより、BST膜の電気特性および膜質を向上できることが判明した。

【0230】＜B2. 実施例16＞図18は本発明の実

施例16のCVDプロセスにより形成されたBST膜の断面図である。図18において、Si基板L1の上にSiO<sub>2</sub> 層L2、下部Pt電極層L3が順に形成された基板の、下部Pt電極L3の上に、ランプアニール処理を施したBST初期膜L5が形成され、その上に段階的成膜として従来の条件で成膜した後段BST膜L6が形成されている。

【0231】＜実施例16のCVDプロセスの実験例＞まず、通常の成膜として一段階成膜の例を説明する。反応室5の内部圧力10Torr、加熱ステージの設定温度を550℃とし、酸化剤としてO<sub>2</sub> 流量を4slm、N<sub>2</sub> O流量を2slm供給し、気化原料と反応させることによって、基板の下部Pt電極層L3上に、液体原料流量及び成膜時間をコントロールして、BST膜の組成比（Ba+Sr）/Ti=1.0、膜厚1000オングストローム、成膜速度50オングストローム/minで20分間の成膜を行い、BST膜を形成した。

【0232】次に、段階的成膜の例を示す。反応室5内は圧力10TorrのO<sub>2</sub> 雰囲気下であり、低温ほどカバレッジが良好であることから加熱ステージ6の設定温度を550℃とし、TTIP、O<sub>2</sub> 、原料ガスと反応させてSi基板L1の上にSiO<sub>2</sub> 層、下部Pt電極層L3が順に形成された下地層の下部Pt電極L3の上に、液体原料流量及び成膜時間をコントロールして、BST

膜の組成比  $(Ba+Sr)/Ti=1.0$ 、膜厚1000オングストローム、成膜速度50オングストローム/分で2分間の成膜を行って、BST初期膜L5を形成する。

【0233】その後、反応室5から取り出してランプアニールを行なう。アニール後再びサンプルを反応室5に\*

\*戻して、10 Torrの圧力下において、加熱ステージ6の設定温度を550℃とし、18分間の成膜により後段BST膜L6を形成する。以上説明した通常成膜および段階成膜の結果を実験例2として表2に示す。

【0234】

【表2】

実験例 番号		誘電容量 (nF)	誘電正接	換算膜厚 (nm)	比誘電率	リーク電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )
2	一段階成膜	12	0.02	3.22	83	$5 \times 10^{-8}$
	二段階成膜	77	0.06	0.49	859	$3 \times 10^{-5}$

【0235】表2から明らかなように、一段階成膜の場合、誘電正接0.02、酸化膜換算膜厚3.22nm、リーク電流密度 $5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ であるのに対して、段階的成膜の場合は、誘電正接0.06、酸化膜換算膜厚0.49nm、リーク電流密度 $3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ であった。

【0236】＜実験例の結果考察＞BST初期膜L5の形成後、ランプアニール処理を施し、その上に後段BST膜L6を形成する段階的成膜により、酸化膜換算膜厚が大幅に減少し、電気特性が向上していることがわかる。このことは、BST初期膜L5の形成後にランプアニール処理を施すことにより、BST初期膜L5が結晶化され、BST膜全体の電気特性が改善されたことを示している。

【0237】＜B3. 実施例17＞図19は本発明の実施例17のCVDプロセスにより形成されたBST膜の断面図である。図19において、Si基板L1の上にSiO<sub>2</sub>層L2、下部Pt電極層L3が順に形成された基板の下部Pt電極L3の上に、O<sub>3</sub>処理を施したBST初期膜L7が形成され、その上に段階的成膜として従来の条件で成膜した後段BST膜L6が形成されている。

【0238】本発明の実施例16では、段階的成膜において、ランプアニール処理を施したBST初期膜L5を示したが、ランプアニール処理の代わりに、形成直後のBST初期膜L7を、O<sub>3</sub>雰囲気中に曝すO<sub>3</sub>処理を施すことによっても、BST初期膜L7の結晶化を達成でき、BST膜全体の電気特性を改善できる。

【0239】＜B4. 実施例18＞図20は本発明の実施例18のCVDプロセスにより形成されたBST膜の断面図である。図20において、Si基板L1の上にSiO<sub>2</sub>層L2、下部Pt電極層L3が順に形成された基板の下部Pt電極L3の上に、O<sub>2</sub>プラズマ処理を施したBST初期膜L9が形成され、その上に段階的成膜として従来の条件で成膜した後段BST膜L6が形成されている。

【0240】本発明の実施例16では、段階的成膜において、ランプアニール処理を施したBST初期膜L5を示したが、ランプアニール処理の代わりに、形成直後のBST初期膜L9を、O<sub>2</sub>プラズマに曝すO<sub>2</sub>プラズマ処理を施すことによっても、BST初期膜L9の結晶化を達成でき、BST膜全体の電気特性を改善できる。

【0241】＜B5. 実施例19＞図21は本発明の実施例21のCVDプロセスにより形成されたBST膜の断面図である。図21において、Si基板L1の上にSiO<sub>2</sub>層、下部Pt電極層L3が順に形成された基板の下部Pt電極L3の上に、O<sub>2</sub>流量を増加させて形成したBST初期膜L10が形成され、その上に段階的成膜として従来の条件で成膜した後段BST膜L6が形成されている。

【0242】本発明のCVDプロセスの実施例16では、段階的成膜において、酸化剤としてO<sub>2</sub> 4slm, N<sub>2</sub> O2slmを用いた従来のBST膜の製造方法によりBST初期膜L5を形成した例を示したがO<sub>2</sub>流量を増加させ、O<sub>2</sub>流量を6slm、N<sub>2</sub> O流量を2slm供給してBST初期膜L10を形成することによっても、結晶化されたBST初期膜L10が得られ、BST膜全体の電気特性を改善できる。

【0243】＜B6. 実施例20＞図22は本発明の実施例20のCVDプロセスにより形成されたBST膜の断面図である。図22において、Si基板L1の上にSiO<sub>2</sub>層L2、下部Pt電極層L3が順に形成された基板の下部Pt電極L3の上に、組成比を変えて形成したBST初期膜L11が形成され、その上に段階的成膜として従来の条件で成膜した後段BST膜L6が形成されている。

【0244】本発明の実施例16では、段階的成膜において、BST初期膜L5の組成が $(Ba+Sr)/Ti=1$ となるように形成されているが、組成比が $(Ba+Sr)/Ti=1.1$ となるように形成しても良い。

【0245】これは、加熱ステージの設定温度が530

℃ではBST膜の結晶性は膜の組成比  $(Ba + Sr) / Ti$  に大きく依存し、組成比1を境として1以上では結晶化した膜、1以下ではアモルファス状の膜が得られることが実験的に判っているので、BST初期膜が結晶化しやすい組成となるように原料流量を調整して、BST初期膜L11を形成する。なお、後段BST膜L6は、加熱ステージ6の設定温度を550℃とし、組成が  $(Ba + Sr) / Ti = 1$  となるように原料流量を調整して形成する。この方法によっても、結晶化されたBST初期膜L11が得られ、BST膜全体の電気特性を改善できる。

【0246】<B7. 実施例21>図23は本発明の実施例21のCVDプロセスにより形成されたBST膜の断面図である。図23において、Si基板L1の上にSiO<sub>2</sub>層L2、下部Pt電極層L3が順に形成された基板の下部Pt電極L3の上に、成膜速度を変えて形成したBST初期膜L12が形成され、その上に段階的成膜として従来の条件で成膜した後段BST膜L6が形成されている。

【0247】本発明の実施例16では、段階的成膜において、下部Pt電極L3の上に、液体原料流量及び成膜時間をコントロールして、成膜速度50オングストローム/minで2分間の成膜を行って、BST初期膜L5を形成した例を示したが、原料供給量を減少させて成膜速度を低減させることによっても、BST初期膜L12が結晶化され、BST膜全体の電気特性を改善できる。

【0248】また、酸化剤の供給量を増して反応室圧力を増加させることによって成膜速度を低減させてもよい。この方法によっても、結晶化されたBST初期膜L\*

\*12が得られ、BST膜全体の電気特性を改善できる。

【0249】<B8. 実施例22>図24は本発明の実施例22のCVDプロセスにより形成されたBST膜の断面図である。図24において、Si基板L1の上にSiO<sub>2</sub>層L2、下部Pt電極層L3が順に形成された基板の下部Pt電極L3の上に、SrTiO<sub>3</sub>膜（以後ST膜と略記）L13が形成され、その上に段階的成膜として従来の条件で成膜した後段BST膜L6が形成されている。

10 【0250】<実施例22のCVDプロセスの実験例>加熱ステージ6の設定温度を550℃とし、従来のBST膜形成時と同様にSr(DPM)<sub>2</sub>を有機溶剤THFに溶解した液体原料を気化器3において加熱して気化させたSr気化原料と、Tiの原料であるTTIPをバブリングにより気化させたTi気化原料とを混合して原料ガスとし、原料ガスと酸化剤(O<sub>2</sub>)とを反応させてSi基板L1の上にSiO<sub>2</sub>層、下部Pt電極層L3が順に形成された基板の下部Pt電極L3の上に2分間の成膜を行って初期膜としてST膜L13を形成する。

20 【0251】その後、Sr気化原料、Ba気化原料、TTIPをバブリングにより気化させたTi気化原料とを混合して原料ガスとし、酸化剤(O<sub>2</sub>)を加え、加熱ステージ6の設定温度を550℃とし、18分間の成膜により後段BST膜L6を形成する。得られたBST膜の電気特性の測定結果を実験例3として表3に示す。なお、表3には実施例16の表2に示した一段階成膜によるBST膜の電気特性の測定結果も併せて示す。

【0252】

【表3】

実験例 番号		誘電容量 (nF)	誘電正接	換算膜厚 (nm)	比誘電率	リーク電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )
3	一段階成膜	12	0.02	3.22	83	$5 \times 10^{-8}$
	二段階成膜	68	0.08	0.56	531	$6 \times 10^{-5}$

【0253】表3から明らかなように、初期膜としてST膜L13を形成した場合、誘電正接0.08、酸化膜換算膜厚0.56nm、リーク電流密度 $6 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ であった。

【0254】<実験例の結果考察>このように、段階的成膜における初期膜としてST膜L13を形成することによって、酸化膜換算膜厚が大幅に減少し、電気特性が向上していることがわかる。このことは、段階的成膜における初期膜としてST膜L7を形成することにより、PtとST膜L7との界面が結晶化され、BST膜全体の電気特性が改善されたことを示している。

【0255】<B9. 実施例23>図25は本発明の実

施例23のCVDプロセスにより形成されたBST膜の断面図である。図25において、段差形状を有する段差付き基板L16の上に、BST膜L17が形成されている。

【0256】<実施例23のCVDプロセスの実験例>TTIPをバブリングにより供給し、段差形状を有する段差付き基板L16上に、加熱ステージ6の設定温度を変化させてTiO<sub>2</sub>膜を形成し、段差被覆性の温度依存性を調べた。その結果を実験例4として表4に示す。

【0257】

【表4】

実験例 番号	膜種	設定温度 (℃)	dmin/dmax (%)
4	TiO <sub>2</sub>	400	40
	TiO <sub>2</sub>	550	23
	TiO <sub>2</sub>	700	22
	BST	550	38
	BST	500	45

【0258】表4において、加熱ステージ6の設定温度が低いほど段差被覆性を示すdmin/dmaxの値が向上していることがわかる。そこで加熱ステージ6の設定温度を従来より低くして、設定温度500℃で段差形状を有する段差付き基板L16上にBST膜L17の形成を行い、段差被覆性の温度依存性を調べた。その結果を表4に併せて示す。

【0259】表4から明らかなように、BST膜の段差被覆性を示すdmin/dmaxの値は550℃で38%、500℃で45%であった。

【0260】＜実験例の結果考察＞このように、加熱ステージ6の設定温度を低くすることで、段差被覆性が良好となることが判った。

【0261】＜B10. 実施例24＞図26は本発明の実施例24のCVDプロセスにより形成されたBST膜の断面図である。図25において、段差形状を有する段差付き基板L16の上に、BaおよびSrのDPM系材料と、TiのDPM系材料によりBST膜L19が形成されている。ここで、TiのDPM系材料としては、Ti\*

\*iO(DPM)<sub>2</sub>を用いた。

【0262】＜実施例24のCVDプロセスの実験例＞本発明のCVDプロセスの実施例22で示した表4から判るように、同じ加熱ステージ6の設定温度では、TTIPのバブリングによって得られたTi原料によって形成されたTiO<sub>2</sub>膜より、DPM系のBaおよびSr原料により形成されたBST膜の段差被覆性の方が良好である。

【0263】そこで、BaおよびSrのDPM系材料とTiのDPM系材料とを用いて、BST膜L19を形成して、段差被覆性を調べた。その結果を実験例5として表5に示す。また、TTIPのバブリングによって得られたTi原料と、BaおよびSrのDPM系材料を用いて、段差形状を有する段差付き基板上に、BST膜を形成し、段差被覆性を調べた。その結果を表5に併せて示す。

【0264】

【表5】

実験例 番号	Ti原料	設定温度 (℃)	dmin/dmax (%)
5	TTIP	500	45
	TiO(DPM) <sub>2</sub>	500	80

【0265】表5から明らかなように、TTIPを用いてBST膜を形成した場合が45%であるのに対して、BST膜の段差被覆性を示すdmin/dmaxの値は、TiO(DPM)<sub>2</sub>を用いて形成したBST膜L19の段差被覆性は、500℃で80%であった。

【0266】＜実験例の結果考察＞このように、TiO(DPM)<sub>2</sub>を用いたBST膜の方が段差被覆性が良好であり、本発明のCVDプロセスにより段差形状を有する段差付き基板L16上に被覆性良好なBST膜を形成することができることが判明した。またこの原料を用いた場合、Ba、Sr、Tiすべてを同じシステムで供給でき、供給システムのシンプル化も可能である。

【0267】また、DPM系Ti材料としてはTi(O-iPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>でも段差被覆性が改善されると推測する。

【0268】＜液体原料の実施例＞

＜C1. 実施例25＞本発明の実施例25のCVD装置およびCVDプロセスに用いる液体原料を以下に説明する。なお、実施例25以下においては、図28で説明した従来の液体原料用CVD装置3000を用いて説明する。

【0269】Sr(DPM)<sub>2</sub>の配位子の母材であるHDPM液(水素を有する単独のDPM液)を溶媒とし、Sr(DPM)<sub>2</sub>の濃度が0.2mol%となるように

溶解して液体原料とした。これを原料容器1に充填し、図28に示した従来のCVD装置3000を用いて気化実験を行った。比較のため、溶媒としてTHF液を使用した液体原料も用意した。気化器3における気化温度を250℃とし、一回の気化時間を30分として繰り返し気化を行い、気化器3内に発生する残渣を観察した。溶媒としてTHF液を用いた場合には、17回の気化実験を行った時点で茶褐色の液状残渣が確認された。一方、HDPM液を溶媒として用いた場合は、30回の気化実験を行った時点でも残渣は確認できず、良好な気化特性を有することが判明した。

【0270】このようにHDPM液を溶媒として用いることにより気化特性が向上した原因としては、Sr(DPM)<sub>2</sub>の分子の回りに多量のDPM分子が存在するため、自己会合等の劣化が起りにくく、Sr(DPM)<sub>2</sub>が単体で安定に存在できること、および、HDPM液はTHF液よりも蒸気圧が低く、Sr(DPM)<sub>2</sub>との蒸気圧差が小さいため、均一に気化できることが考えられる。

【0271】なお、溶媒の全量が必ずしも配位子の母材である必要はなく、例えばSr(DPM)<sub>2</sub>とHDPM液の組み合わせにおいては、THF液に対し50%のHDPM液を添加し使用した場合でも、同等の効果が得られる。

【0272】同様な効果はBa(DPM)<sub>2</sub>とHDPMの組み合わせにおいても得られた。またTi、Pb、Zr等の他の有機金属化合物についても同様の効果が期待できる。またシクロペンタジエン、ヘキサフルオロアセチルチルアセトン等の配位子を有する有機金属化合物についても同様である。

【0273】<C2. 実施例26>本発明の実施例26のCVD装置およびCVDプロセスに用いる液体原料を以下に説明する。Ba(DPM)<sub>2</sub>とSr(DPM)<sub>2</sub>をTHF液中にそれぞれ0.1mol/lの濃度で溶解した。これを原料容器1に充填し、図28に示したCVD装置3000を用いて気化温度250℃で気化実験を行った。希釈ガス供給管91には半透明のテフロン管を用い、外部から液体原料の気化器3への輸送状態を観察した。

【0274】溶媒としてTHF液を使用した液体原料を気化した場合、気化器3の近傍で希釈ガス供給管91内に気泡が発生し、また気化熱によるとみられる水分の凝結が希釈ガス供給管91の周りに発生した。このような状況で液体原料を供給した場合、噴霧ノズル4の先端からの原料液体の噴霧が間欠的となり、気化器3内で発生する気体原料の濃度にむらができ好ましくない現象が発生した。また濃度が高い液体原料を使用した場合には、従来のCVD装置の問題として説明したように、THF液のみが気化することにより濃縮が起き、希釈ガス供給管91内に有機化合物が析出した。

【0275】一方、溶媒にTHPを使用した場合には、このような気泡の発生や水分の凝結はなくなり、液体原料は一定に気化器3に供給された。また、30回以上の気化実験を行っても特に気化器3内における残渣の発生は認められなかった。

【0276】<C3. 実施例27>本発明の実施例27のCVD装置およびCVDプロセスに用いる液体原料を以下に説明する。前述した実施例26と同様の条件下で、溶媒として1,4-ジオキサンを用いて気化実験を行った。THP液を溶媒に用いた場合と同様、液体原料は気化器3にスムーズに供給され、気化温度250℃で30回以上の気化実験を行っても、残渣の発生は認められなかった。

【0277】<C4. 実施例28>本発明の実施例28のCVD装置およびCVDプロセスに用いる液体原料を以下に説明する。無極性溶媒である四塩化炭素または、THF液中にBa(DPM)<sub>2</sub>とSr(DPM)<sub>2</sub>をそれぞれ0.1mol/lの濃度で溶解し、これを原料容器1に充填して液体原料の経時変化を調べた。

【0278】残存水分はBa(DPM)<sub>2</sub>とSr(DPM)<sub>2</sub>の劣化を促進する。いずれの溶媒もモレキュラーシーブ入りのトラップバックG084033(日本ミリポアリミテッド)を投入して脱水し、水分濃度をカール=フィッシャー水分測定器で測定した。それぞれの水分濃度は、脱水前のTHFで50PPM、脱水後のTHFで10PPM、四塩化炭素では検出限界以下であった。

【0279】また、溶媒として四塩化炭素を用いて、気化器3における気化温度を250℃とし、一回の気化時間を30分として、一ヶ月間にわたり30回の気化実験を行ったところ、残渣はとくに確認されなかった。一方、溶媒としてTHF液を用いた場合には、17回の気化実験を行った時点で茶褐色の液状残渣が確認された。また、THF液は極性溶媒であるため、一旦、水分除去を行ってもその後の充填作業やプロセスの途中で再吸湿が容易に起きる。

【0280】このような気化特性の差は、気化実験によっても確認された。すなわち、溶媒が四塩化炭素液である場合、一ヶ月間に気化温度250℃で30分の気化実験を30回行ったところ、特に残渣の発生はみられなかった。一方、溶媒がTHFである場合、7回気化を行った時点で残渣の発生が顕著となった。

【0281】このような効果は他の無極性溶媒(例えばベンゼン、シクロヘキサンなど)においても達成可能である。

【0282】

【発明の効果】本発明の請求項1記載の液体原料用CVD装置によれば、溶媒容器から溶媒を前記配管に送出することによって、配管内を洗浄することができるので、液体原料容器交換時に液体原料が配管内で固化することを防止できる。

【0283】本発明の請求項2記載の液体原料用CVD装置によれば、不活性ガス供給配管を備えたことにより、原料容器から気化器に送出される液体原料の送出速度を高めることができるので、液体原料を気化させずに気化器に送出して配管内に残渣が付着することを防止できる。

【0284】本発明の請求項3記載の液体原料用CVD装置によれば、不活性ガス冷却手段をさらに備えたことにより、不活性ガス供給管内を流れる不活性ガスを冷却することができるので、液体原料を気化させずに気化器に送出して配管内に残渣が付着することを防止できる。

【0285】本発明の請求項4記載の液体原料用CVD装置によれば、不活性ガス供給配管に溶媒液を送出することで、液体原料の配管内での気化を防止して配管内に残渣が付着することを防止できる。

【0286】本発明の請求項5記載の液体原料用CVD装置によれば、気化器の内部圧力と同一に保たれた収容容器に、液体原料の流量が一定になるまでの一定の時間だけ液体原料を流し込み、その後気化器側に液体原料の流れを切り替えることで、液体原料の流量の制御性を高めることができる。

【0287】本発明の請求項6記載の液体原料用CVD装置によれば、配管内の圧力を調整する調整バルブを備えているので、配管内の圧力によって左右される液体原料の気化特性を制御できるので、液体原料の配管内での気化を防止して配管内に残渣が付着することを防止できる。

【0288】本発明の請求項7記載の液体原料用CVD装置によれば、配管の少なくとも気化器近傍を、PTFEで形成することで、熱伝導による液体原料の気化を低減し、かつ、液体原料の残渣が発生した場合にも滑らかな表面を有するPTFEには残渣が付着しにくいので、配管内に残渣が蓄積されることを防止できる。

【0289】本発明の請求項8記載の液体原料用CVD装置によれば、配管の気化器近傍に配管を覆う形状の配管冷却手段を設けたことにより、配管の温度上昇を低減し、配管内で液体原料が気化して残渣が蓄積されることを防止できる。

【0290】本発明の請求項9記載の液体原料用CVD装置によれば、液体原料が重力に対して順方向に与えられ、気化した液体原料が重力に対して逆方向に送出されるので、気化器内に液体原料の残渣が蓄積されることを防止でき、浮遊する未気化の液体原料や残渣が反応室に送出されることを防止できる。

【0291】本発明の請求項10記載の液体原料用CVD装置によれば、気化器内部に高温化された微小金属球が充填され、液体原料が微小金属球に接触して気化することにより、液体原料の気化が達成され、微小金属球に液体原料の残渣が付着した場合には、微小金属球を交換することで気化器内を清浄化できる。

【0292】本発明の請求項11記載の液体原料用CVD装置によれば、気化器近傍に、開口断面積調整用バルブを備えたことで、バルブの開閉度を調整して配管の開口面積を変化させることができ、気化器内の圧力を反応室とは独立に保つことができるので、反応室内の圧力を変化させる場合にも、気化器内の圧力を一定に保つことができる。

【0293】本発明の請求項12記載の液体原料用CVD装置によれば、ガス拡散板が接触する領域に設けられた冷却手段によって、ガス拡散板を冷却することでガス拡散板の温度を一定に保つことができるので、分解温度の低いガスがガス拡散板に付着することを防止できる。

【0294】本発明の請求項13記載の液体原料用CVD装置によれば、加熱台において、断熱体により発熱体と熱伝導体が保持体に対して断熱されているので、保持体が加熱されることが防止され、保持体の外周に反応生成物が堆積することを防止できる。

【0295】本発明の請求項14記載の液体原料用CVD装置によれば、排気手段が気体吸着手段を備えているので、排気手段に液体原料および反応性気体が達することを防止することができるので、排気手段の汚染が抑制され、排気能力の低下を防止することができる。

【0296】本発明の請求項15記載の液体原料用CVD装置によれば、気化器と反応室とが一体構造で形成されているので、気化器から反応室への気化した液体原料の輸送が効率良く行われる。

【0297】本発明の請求項16記載の液体原料用CVD装置によれば、ガス拡散板は気化した液体原料を通過させる原料供給孔と、反応性ガスの供給源に接続された反応性ガス供給孔とを有することで、液体原料と反応性ガスが不必要に混じることを防止でき、所定の場所以外での液体原料と反応性ガスの混合による反応生成物の形成を抑制できる。

【0298】本発明の請求項17記載の液体原料用CVD装置によれば、加熱台が熱源としてランプヒータを有することで、基板を取り出さずにアニール処理ができるので、アニール処理の短時間化が可能となり、かつ、基板を取り出した場合に基板表面に酸化膜が形成されることが防止される。

【0299】本発明の請求項18記載の液体原料用CVD装置によれば、原料容器中に脱水手段を設けたことにより、液体原料に水分が混入することによる液体原料の劣化を防止することができる。

【0300】本発明の請求項19記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、酸化剤としてO<sub>2</sub> 以外にN<sub>2</sub>Oも添加することで、BST膜の電気特性などの膜質を向上することができる。

【0301】本発明の請求項20記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、BST膜の成膜を、段階的に行い、初期膜に対して所定の処理を施すことにより、

アモルファス化しやすい初期膜を結晶化でき、BST膜の電気特性などの膜質を向上することができる。

【0302】本発明の請求項21記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、所定の処理として、初期膜形成後、ランプアニール処理を施すことによりアモルファス化しやすい初期膜を結晶化でき、BST膜の電気特性などの膜質を向上することができる。

【0303】本発明の請求項22記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、初期膜としてST膜を形成することにより、BST膜の電気特性などの膜質を向上することができる。

【0304】本発明の請求項23記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、初期膜形成後、O<sub>3</sub>処理を施すことによりアモルファス化しやすい初期膜を結晶化でき、BST膜の電気特性などの膜質を向上することができる。

【0305】本発明の請求項24記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、初期膜形成後、O<sub>2</sub>プラズマ処理を施すことによりアモルファス化しやすい初期膜を結晶化でき、BST膜の電気特性などの膜質を向上することができる。

【0306】本発明の請求項25記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、基板に機械的研磨を施すことにより、基板上的の異物を除去して、電気特性などの膜質を向上することができる。

【0307】本発明の請求項26記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、基板にHFによる洗浄処理を施すことにより、基板上的の異物を除去して、電気特性などの膜質を向上することができる。

【0308】本発明の請求項27記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、基板の温度を低温化することで段差被覆性が向上し、段差の高さ方向にも均質な膜を形成することができる。

【0309】本発明の請求項28記載の液体原料を用いたCVDプロセスによれば、Ti原料である液体状の有機金属化合物の供給を、固体状DPM系有機金属化合物を有機溶剤に溶解した液体原料から供給することにより、BST膜の電気特性などの膜質を向上することができる。

【0310】本発明の請求項29記載のCVD用の液体原料によれば、有機金属化合物の配位子をその一部に含む溶媒を使用することで、液体原料の気化特性を向上することができる。

【0311】本発明の請求項30記載のCVD用の液体原料によれば、溶媒としてテトラヒドロピランを使用したことで、液体原料の気化特性を向上することができる。

【0312】本発明の請求項31記載のCVD用の液体原料によれば、溶媒としてジオキサンを使用したことで、液体原料の気化特性を向上することができる。

【0313】本発明の請求項32記載のCVD用の液体原料によれば、溶媒として無極性分子溶媒を使用することで、液体原料の気化特性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

【図2】本発明の実施例2の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

10 【図3】本発明の実施例2の変形例の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

【図4】本発明の実施例3の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

【図5】本発明の実施例4の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

【図6】本発明の実施例5の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

【図7】本発明の実施例6の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

20 【図8】本発明の実施例7の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

【図9】本発明の実施例8の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

【図10】本発明の実施例9の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

【図11】本発明の実施例10の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

【図12】本発明の実施例11の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

30 【図13】本発明の実施例11の液体原料用CVD装置の部分図である。

【図14】本発明の実施例12の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

【図15】本発明の実施例13の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

【図16】本発明の実施例14の液体原料用CVD装置の部分図である。

【図17】本発明の実施例15の液体原料を用いたCVDプロセスにより形成された膜の断面図である。

40 【図18】本発明の実施例16の液体原料を用いたCVDプロセスにより形成された膜の断面図である。

【図19】本発明の実施例17の液体原料を用いたCVDプロセスにより形成された膜の断面図である。

【図20】本発明の実施例18の液体原料を用いたCVDプロセスにより形成された膜の断面図である。

【図21】本発明の実施例19の液体原料を用いたCVDプロセスにより形成された膜の断面図である。

【図22】本発明の実施例20の液体原料を用いたCVDプロセスにより形成された膜の断面図である。

50 【図23】本発明の実施例21の液体原料を用いたCVDプロセスにより形成された膜の断面図である。

【図24】本発明の実施例22の液体原料を用いたCVDプロセスにより形成された膜の断面図である。

【図25】本発明の実施例23の液体原料を用いたCVDプロセスにより形成された膜の断面図である。

【図26】本発明の実施例24の液体原料を用いたCVDプロセスにより形成された膜の断面図である。

【図27】従来の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

【図28】従来の液体原料用CVD装置の構成を示す図である。

【図29】従来の液体原料を用いたCVDプロセスにより形成された膜の断面図である。

【図30】従来の液体原料を用いたCVDプロセスにより形成された膜の断面図である。

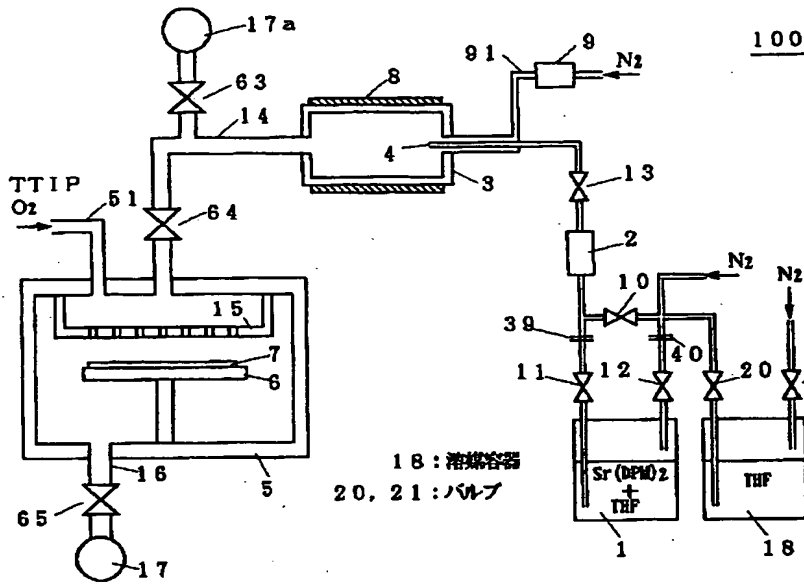
# 【符号の説明】

1b、101、101a 液体原料容器  
 3b、103 気化器  
 4a、4b、104 噴霧ノズル  
 8b ヒーター  
 14a、14b 気化ガス供給管  
 5a、105 反応室  
 6a 加熱ステージ  
 11a、11b、12a、12b、13a、13b、20、21 バルブ  
 15a、115 ガス拡散板  
 15s 支持枠  
 15h 拡散口  
 17、17b、117 真空ポンプ  
 18 溶媒容器  
 18b 溶媒容器  
 23 冷却用熱交換器  
 24 マスフローコントローラ  
 25 液溜タンク  
 26 バルブ  
 27 テフロン細管  
 28 水冷ジャケット  
 29 ニードルバルブ  
 30 コンダクタンスバルブ  
 31 開閉板  
 32 駆動軸  
 33 駆動源  
 34 圧力計  
 35 微小金属球  
 36 排出バルブ  
 37 導入バルブ  
 39a、39b、40a、40b 接続部

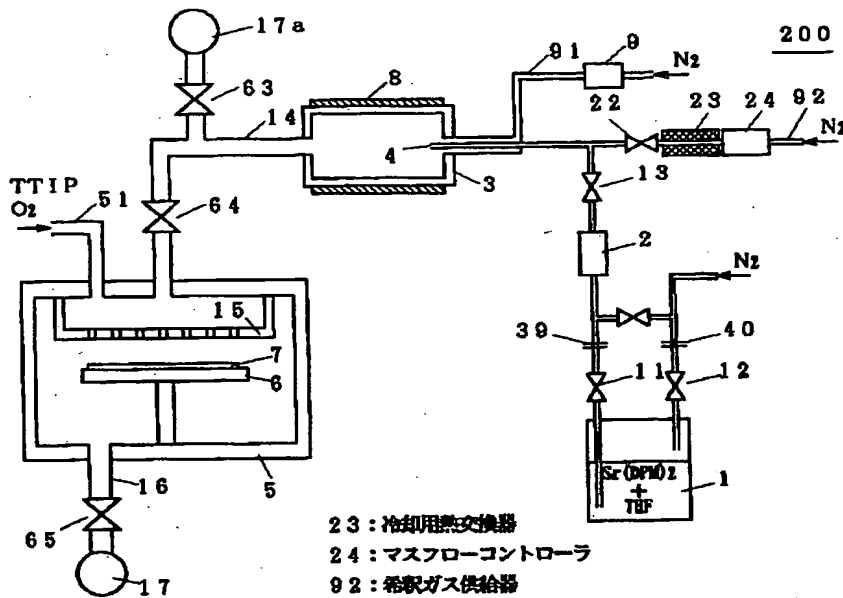
41 ヒーター  
 42 サセプタ  
 43 ヒーターカバー  
 44 冷却用通路  
 45 断熱体  
 47 冷却用熱交換器  
 48 コールドトラップ  
 51 反応生成物  
 52 気体原料  
 10 53 凝縮体  
 60、61、36c、40c 接続部  
 82 シール材  
 83 固定ネジ  
 84 液体原料  
 85 脱水剤  
 86 容器蓋  
 87 容器本体  
 P11、P12 配管  
 91a 希釈ガス供給管  
 20 92 希釈ガス供給器  
 102 液体供給手段  
 107 成膜基板  
 109、124 マスフローコントローラ  
 110、111、112、113、122 バルブ  
 138 冷却機構  
 146 ゲートバルブ  
 154 第1整流板  
 155 第2整流板  
 156 原料ガス拡散口  
 30 157 酸化ガス拡散口  
 158 酸化ガス供給管  
 159 赤外線ランプヒーター  
 160 反射板  
 161 反応室加熱ヒーター  
 190 支持板  
 L4 N<sub>2</sub>Oを添加して形成したBST膜  
 L5 ランプアニール処理を施したBST初期膜  
 L6 後段BST膜  
 L7 O<sub>3</sub>処理を施したBST初期膜  
 40 L9 O<sub>2</sub>プラズマ処理を施したBST初期膜  
 L10 O<sub>2</sub>流量を増加して形成したBST初期膜  
 L11 組成比を変更して形成したBST初期膜  
 L12 成膜速度を減少して形成したBST初期膜  
 L13 ST膜  
 L17 低温化により得られたBST初期膜



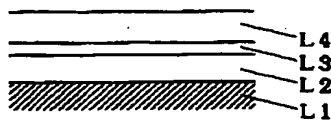
【図1】



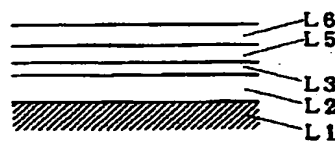
【図2】



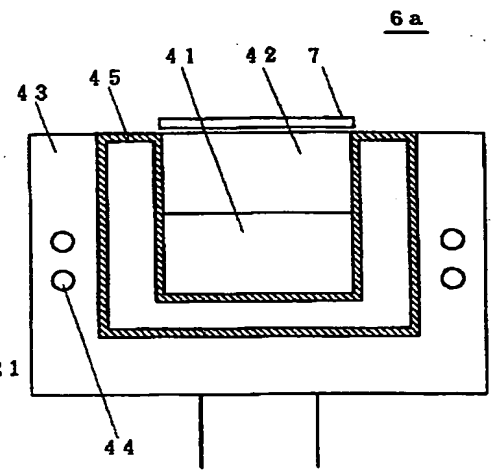
【図17】

L4: N<sub>2</sub>Oを添加して形成したBST膜

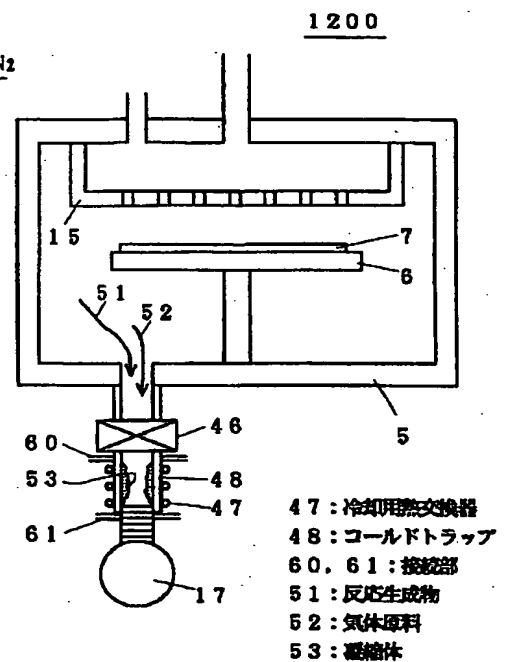
【図18】

L5: ランプアニール処理を施したBST初層膜  
L6: 後段BST膜

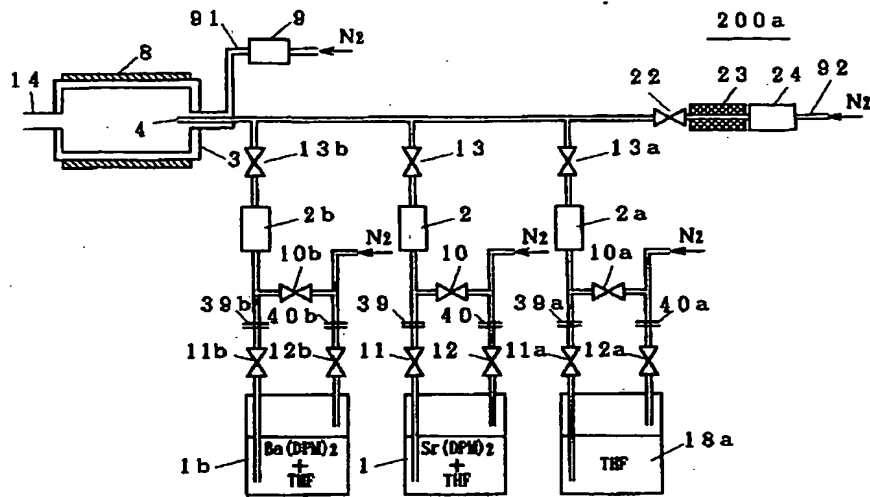
【図13】

41: ヒーター  
42: サセプタ  
43: ヒーターカバー  
44: 冷却用通路  
45: 断熱体

【図14】



【図3】



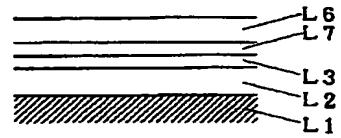
1b: 液体原料容器

39a, 39b, 40a, 40b: 接続部

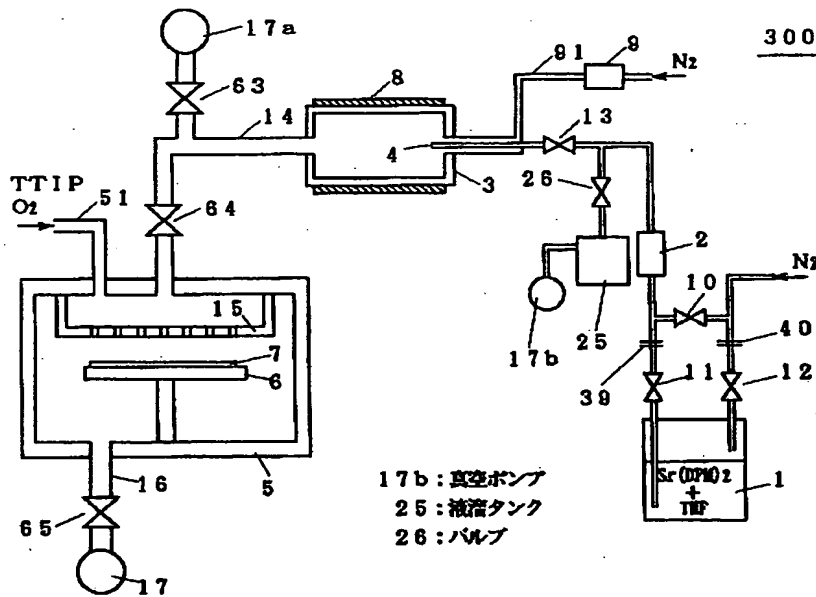
18a: 溶媒容器

11a, 11b, 12a, 12b, 13a, 13b: バルブ

【図19】

L7: O<sub>2</sub>処理を施したBST初期膜

【図4】



17b: 真空ポンプ

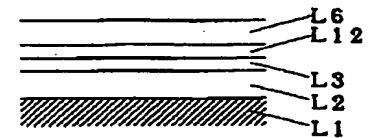
25: 液溜タンク

26: バルブ

【図20】

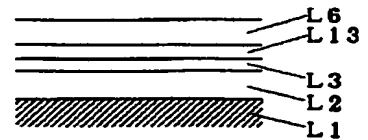
L9: O<sub>2</sub>プラズマ処理を施したBST初期膜

【図23】



L12: 成膜速度を減少して形成したBST初期膜

【図24】



L13: ST膜

【図21】

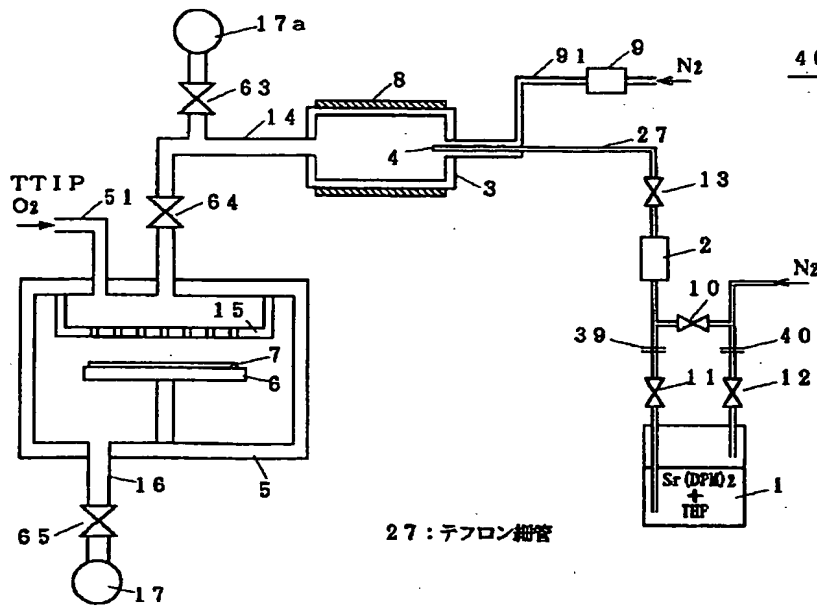
L10: O<sub>2</sub>流量を増加して形成したBST初期膜

【図22】

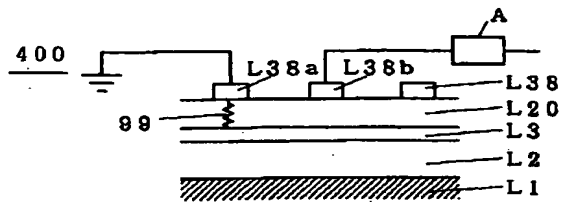


L11: 組成比を変更して形成したBST初期膜

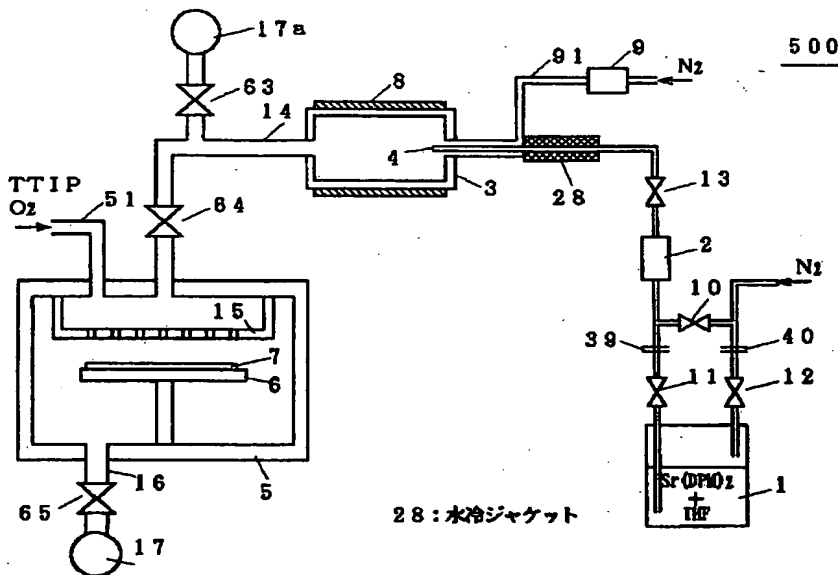
【図5】



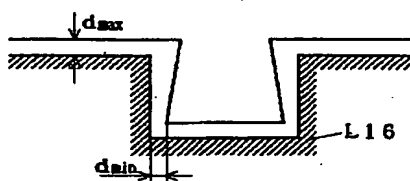
【図29】



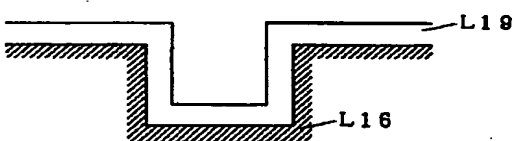
【図6】



【図25】

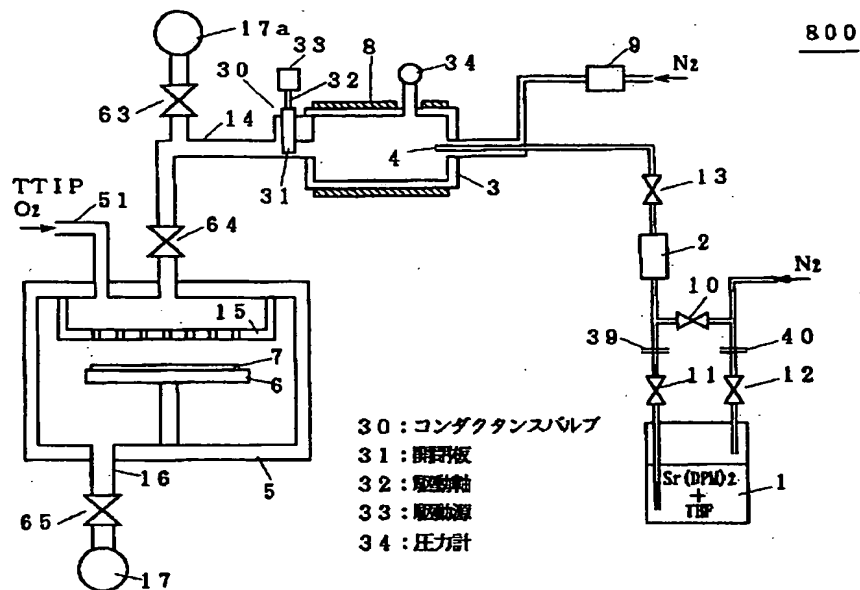


【図26】

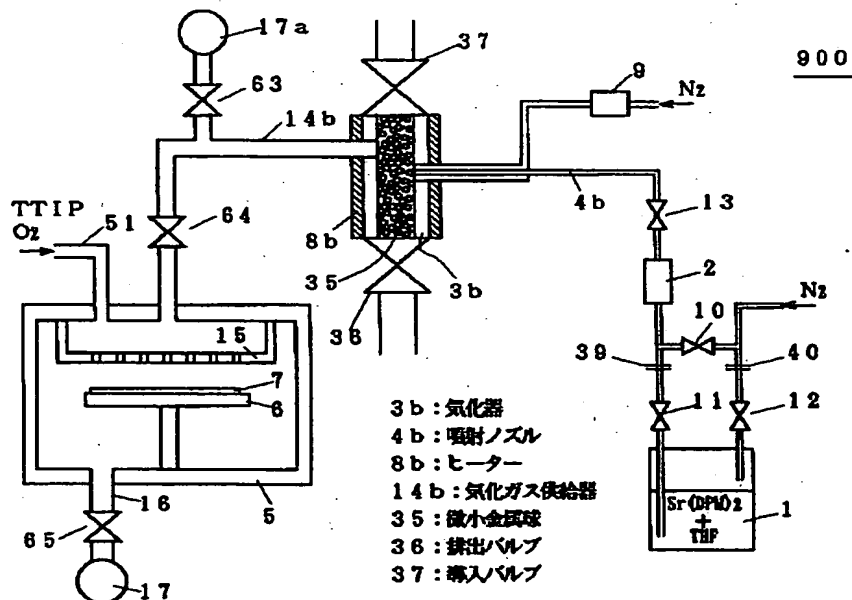


4 a: 噴霧ノズル  
3 a: 気化器  
14 a: 気化ガス供給管  
91 a: 希釈ガス供給管

【図9】



【図10】



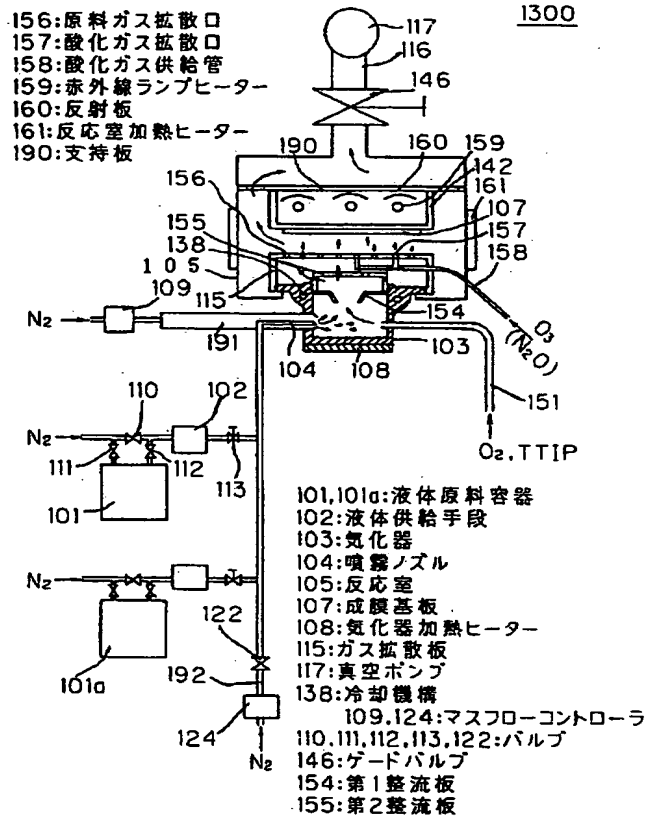
[illegible]

1100

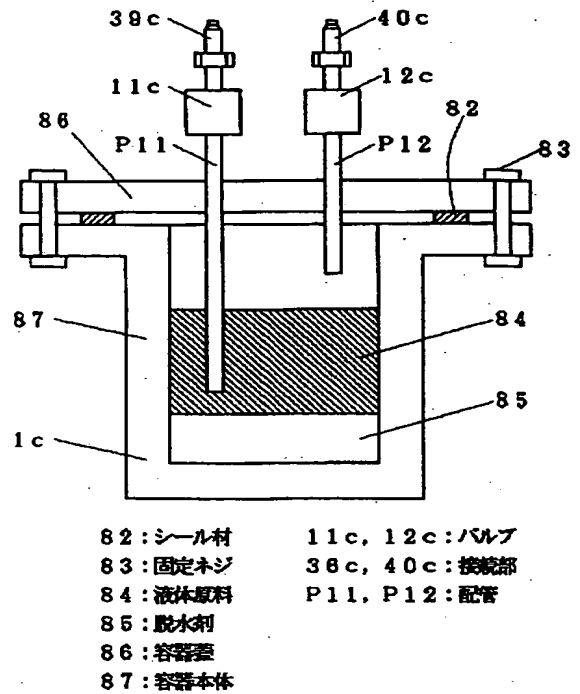
6a: 加熱ステージ

Sr(BrPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + TTP

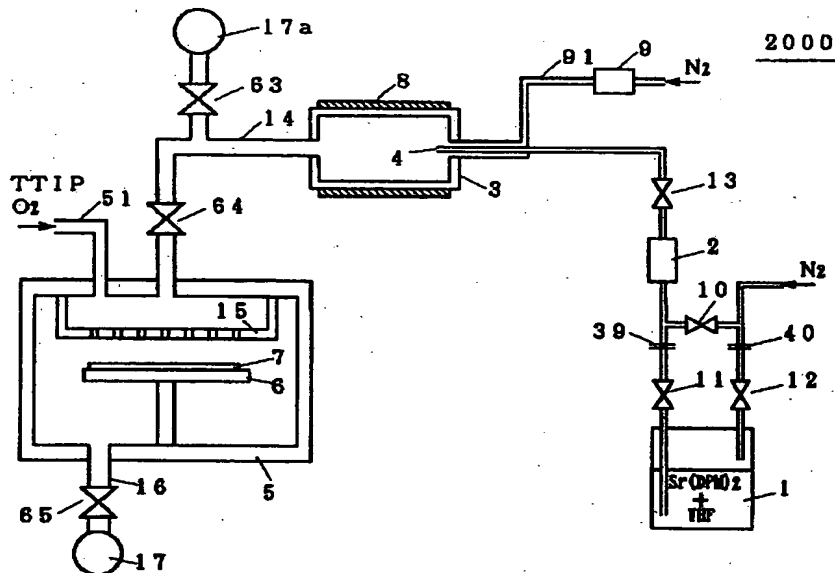
【図15】



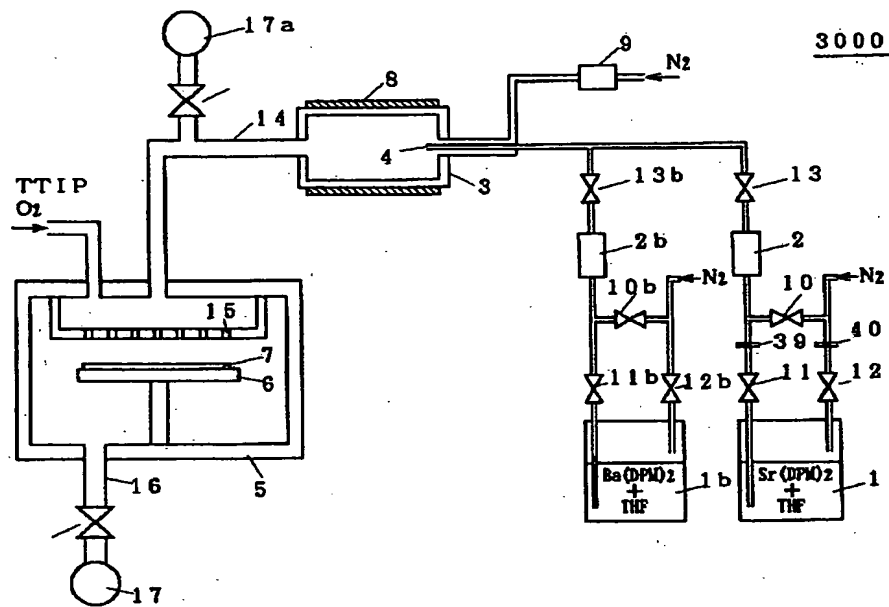
【図16】



【図27】



【図28】



フロントページの続き

- (72) 発明者 葛原 晃一郎  
兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機株式会社北伊丹製作所内
- (72) 発明者 土井 伸昭  
兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機株式会社半導体基礎研究所内
- (72) 発明者 結城 昭正  
兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社半導体基礎研究所内
- (72) 発明者 山向 幹雄  
兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社半導体基礎研究所内

- (72) 発明者 三上 登  
兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社半導体基礎研究所内
- (72) 発明者 松井 安次  
兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社半導体基礎研究所内
- (72) 発明者 佐藤 一直  
兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社半導体基礎研究所内
- (72) 発明者 斧 高一  
兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社半導体基礎研究所内
- (72) 発明者 西岡 久作  
兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機株式会社北伊丹製作所内